

BEST AVAILABLE COPY

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Dezember 2003 (24.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/106558 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 61/32, C08J 5/24, C08G 73/06

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): AGROLINZ MELAMIN GMBH [AT/AT]; St.-Peter-Strasse 25, A-4021 Linz (AT).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/06173

(72) Erfinder; und

(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Juni 2003 (12.06.2003)

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RÄTZSCH, Manfred [DE/AT]; Langbauernweg 4, A-4073 Wilhering/Thalheim (AT). MACHHERNDL, Markus [AT/AT]; Liebermannweg 16/46, A-4060 Leonding (AT). BREITENEDER, Peter [AT/AT]; Mengerstrasse 13/I/6, A-4040 Linz (AT). PFEIFFER, Steffen [DE/AT]; Beutlerweg 55, A-4030 Linz (AT). BUCKA, Hartmut [DE/AT]; Nr. 125, A-4622 Eggendorf (AT). KALTENBACHER, Sascha [AT/AT]; Wienerstrasse 370, A-4030 Linz (AT). DICKE, René

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
A902/2002 14. Juni 2002 (14.06.2002) AT
A905/2002 14. Juni 2002 (14.06.2002) AT

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: AMINOPLAST MOLDING COMPOUNDS FOR PRODUCTS EXHIBITING AN IMPROVED FLEXIBILITY AND AMINOPLAST PRODUCTS EXHIBITING AN IMPROVED FLEXIBILITY

(54) Bezeichnung: AMINOPLAST-FORMMASSEN FÜR ERZEUGNISSE VERBESSERTER FLEXIBILITÄT UND AMINOPLASTERZEUGNISSE VERBESSERTER FLEXIBILITÄT

(57) Abstract: The invention relates to aminoplast molding compounds that are comprised of mixtures consisting of meltable 20 to 1000-ring polytriazine ethers, in which the triazine rings are primarily linked by binding links of the -NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH- and -NH-CHR₂-NH- type, whereby: R₂ = H, C₁-C₇ alkyl; R₄ = C₂-C₁₈ alkylene, -CH(CH₃)-CH₂-O-<SB>C2-C12</SB>-alkylene-O-CH₂-CH(CH₃), -CH(CH₃)-CH₂-O-<SB>C2-C12</SB>-arylene-O-CH₂-CH(CH₃), -[CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂]_n-, -[CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)]_n-, -[O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂]_n-, -[(CH₂)₂₋₈-O-CO-<SB>C6-C14</SB>-arylene-CO-O-(CH₂)₂₋₈]_n-, -[(CH₂)₂₋₈-O-CO-<SB>C2-C12</SB>-alkylene-CO-O-(CH₂)₂₋₈]_n-, in which n = 1 to 200. The aminoplast molding compounds are also comprised of sequences containing siloxane groups, sequences based on the alkylene oxide adducts of melamine, phenol ether sequences based on bivalent phenols and diols, and these compounds can contain up to 50 % by mass of additional reactive polymers of the ethylene-copolymer, maleic anhydride-copolymer, modified maleic anhydride-copolymer, poly(meth)acrylate, polyamide, polyester and/or polyurethane type, up to 75 % by mass of fillers, up to 20 % by mass of diols, and up to 5 % by mass of stabilizers, UV absorbers and/or auxiliary agents. The invention also relates to aminoplast products that exhibit an improved flexibility such as panels, pipes, profiled pieces, coatings, foam materials, fibers or injection-molded parts, which can be produced by thermoplastic processing the inventive molding compounds. The aminoplast molding compounds can be processed according to conventional melt processing methods and can be used as hot-melt adhesives and for producing panels, pipes, profiled pieces, injection-molded parts, fibers and foam materials. The aminoplast products, which exhibit an improved flexibility while meeting high requirements with regard to flame resistance and heat resistance, are used in the construction industry, mechanical engineering, automotive industry and fire-protection engineering.

(57) Zusammenfassung: Aminoplast-Formmassen bestehend aus Mischungen aus schmelzbaren 20- bis 1000-Kern-Polytriazinether, in denen die Triazinringe überwiegend durch Brückenglieder vom Typ -NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH- und -NH-CHR₂-NH-verknüpft sind, wobei R₂ = H, C₁-C₇ - Alkyl; R₄ = C₂-C₁₈-Alkylen, -CH(CH₃)-CH₂-O-C₂-C₁₂-Alkylen-O-CH₂-CH(CH₃), -CH(CH₃)-CH₂-O-C₂-C₁₂-Arylen-O-CH₂-CH(CH₃), -[CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂]_n-, -[CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)]_n-, -[O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂]_n-, -[(CH₂)₂₋₈-O-CO-C₆-C₁₄-Arylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈]_n-, -[(CH₂)₂₋₈-O-CO-C₂-C₁₂-Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈]_n-, wobei n = 1 bis 200; Siloxangruppen enthaltende Sequenzen, Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins, Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und Diolen, bedeuten, und wobei die Formmassen bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, bis zu 75 Masse% Füllstoffe, bis zu 20 Masse% Diole sowie bis zu 5 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe, enthalten können; sowie Aminoplasterzeugnisse verbesselter Flexibilität wie Platten, Rohre, Profile, Beschichtungen, Schaumstoffe, Fasern oder Spritzgussteile, die durch thermoplastische Verarbeitung der erfindungsgemäßen Formmassen hergestellt werden. Die Aminoplast-Formmassen lassen sich nach üblichen Verfahren der Schmelzverarbeitung verarbeiten und können als Schmelzkleber und zur Herstellung von Platten, Rohren, Profilen,

WO 03/106558 A1

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



[DE/AT]; Auwiesenstrasse 62/7, A-4030 Linz (AT).
MUJKANOVIC, Alisa [BA/AT]; Kaplanhofstrasse 36,
A-4020 Linz (AT).

(74) **Anwalt:** GROSS, Felix; c/o Patentanwälte, Maikowski & Ninnemann, Postfach 15 09 20, 10671 Berlin (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Aminoplast-Formmassen für Erzeugnisse verbesserter Flexibilität und Aminoplasterzeugnisse verbesserter Flexibilität

Die Erfindung betrifft Aminoplast-Formmassen für Erzeugnisse verbesserter Flexibilität und ein Verfahren zu deren Herstellung, sowie Aminoplasterzeugnisse verbesserter Flexibilität und ein Verfahren zu deren Herstellung.

Aminoplaste wie Melamin-Formaldehyd-Harze oder Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harze sowie Erzeugnisse aus Aminoplasten wie Melamin-Formaldehyd-Harzen oder Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harzen [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (1987), Vol. A2, 130-131] sind bekannt. Von Nachteil bei der Herstellung von Erzeugnissen aus Melaminharzen ist die schwierige Verarbeitbarkeit nach üblichen thermoplastischen Verarbeitungsverfahren wie Extrusion, Spritzguss oder Blasformen sowie deren geringe Flexibilität.

Niedermolekulare Melaminharz-Vorkondensate besitzen eine zu geringe Schmelzviscosität für diese Verarbeitungsverfahren und können zu Erzeugnissen lediglich als hochgefüllte Formmassen bei langen Zykluszeiten unter Härtung der Erzeugnisse verarbeitet werden (Woebcken, W., Kunststoff-Handbuch Bd. 10 "Duroplaste", Carl Hanser Verl. München 1988, S. 266-274). Melaminharzerzeugnisse in Form von Fasern, Schäume oder Beschichtungen aus Melaminharzen können auf Grund der niedrigen Schmelzviscosität der Melaminharzvorkondensate nur ausgehend von Lösungen der Melaminharzvorkondensate unter Aushärtung während der Formgebung hergestellt werden.

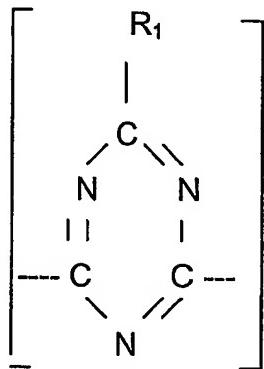
Bekannte Verfahren zur Verbesserung der Flexibilität von Melaminharzerzeugnissen sind der Zusatz von Polyvinylalkohol bei der Herstellung von Melaminharzfasern durch Verspinnen aus Lösung (DE 23 64 091 B2) oder der Einsatz von Melaminharzen, die mit Alkylendiaminen, Alkoxyalkylaminen bzw. Dicyandiamid modifiziert sind, bei der Herstellung von

Post-Forming-Laminaten (WO 96 30 422 A1). Bei der Herstellung der Erzeugnisse verbesserter Flexibilität werden jedoch Melaminharzlösungen eingesetzt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung sind Aminoplastformmassen, die sich nach thermo-plastischen Verarbeitungsverfahren zu Erzeugnissen verbesserter Flexibilität verarbeiten lassen.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wurde durch Aminoplast-Formmassen die aus Mischungen aus schmelzbaren 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern bestehen, und den daraus gefertigten Aminoplasterzeugnissen, gelöst,

wobei in den Polytriazinethern die Triazinsegmente



$R_1 = -NH_2, -NH-CHR_2-O-R_3, -NH-CHR_2-O-R_4-OH, -OH, Phthalimido-, Succinimido-,$
 $-NH-CHR_2-O-R_4-O-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-O-CHR_2-NH-,$

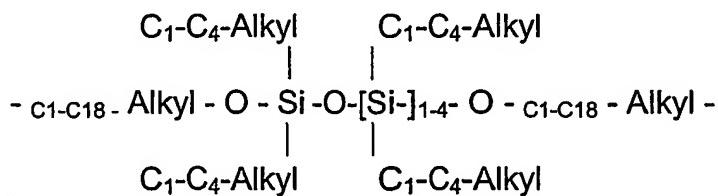
$R_2 = H, C_1-C_7 - Alkyl;$

$R_3 = C_1-C_{18} - Alkyl, H;$

$R_4 = C_2-C_{18}-Alkylen, -CH(CH_3)-CH_2-O-c_2-c_{12}-Alkylen-O-CH_2-CH(CH_3)-,$
 $-CH(CH_3)-CH_2-O-c_2-c_{12}-Arylen-O-CH_2-CH(CH_3)-,$

-[CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂]_n-, -[CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)]_n-, -[-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-]_n-,
 -[(CH₂)₂₋₈-O-CO-c_{6-c14}Arylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈]-,
 -[(CH₂)₂₋₈-O-CO-c_{2-c12}Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈]-,
 wobei n = 1 bis 200;

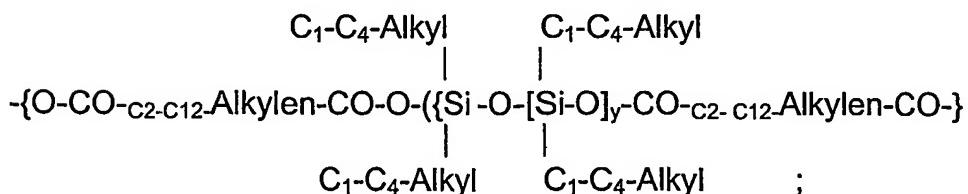
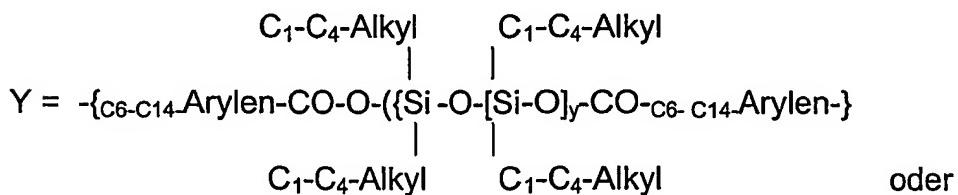
- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs



- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs -{(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)}-, ,

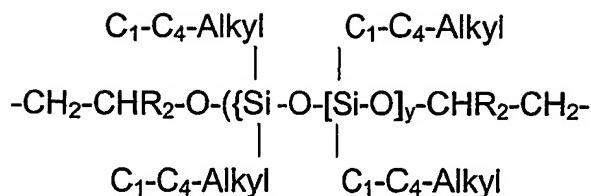
bei denen

X = {(CH₂)₂₋₈-O-CO-c_{6-c14}Arylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈} oder
 -{(CH₂)₂₋₈-O-CO-c_{2-c12}Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈};



r = 1 bis 70; s = 1 bis 70 und y = 3 bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_2 = H$; $C_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ 2-Amino-4,6-di- $C_2\text{-C}_4$ -alkylenamino-1,3,5-triazin-Sequenzen:

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiseitiger Phenole und $C_2\text{-C}_8$ -Diolen vom Typ

$-C_2\text{-C}_8\text{-Alkylen-O-C}_6\text{-C}_18\text{-Arylen-O-C}_2\text{-C}_8\text{-Alkylen-}$ Sequenzen;

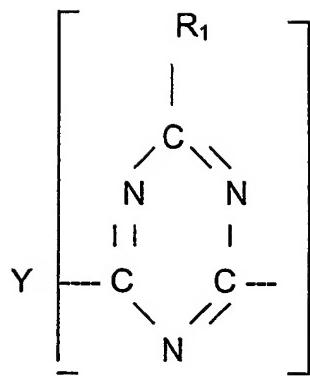
durch Brückenglieder $-\text{NH-CHR}_2\text{-O-R}_4\text{-O-CHR}_2\text{-NH-}$ und $-\text{NH-CHR}_2\text{-NH-}$ sowie gegebenenfalls $-\text{NH-CHR}_2\text{-O-CHR}_2\text{-NH-}$ zu 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind,

wobei in den Polytriazinethern das Molverhältnis der Substituenten $R_3 : R_4 = 20 : 1$ bis $1 : 20$ beträgt,

der Anteil der Verknüpfungen der Triazinsegmente durch Brückenglieder $-\text{NH-CHR}_3\text{-O-R}_4\text{-O-CHR}_3\text{-NH-}$ 5 bis 95 Mol% beträgt,

und wobei die Aminoplast-Formmassen bis zu 75 Masse% Füllstoffe und/oder Adsorbermaterialien, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, bis zu 20 Masse% Diole vom Typ $\text{HO-R}_4\text{-OH}$ sowie bis zu 5 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe, enthalten können.

Die endständigen Trinzingruppen in den Polytriazinethern der erfindungsgemäßen Aminoplast-Formmassen sind Triazinsegmente der Struktur



$\text{Y} = -\text{NH-CHR}_2-\text{O-R}_3, -\text{NH-CHR}_2-\text{O-R}_4-\text{OH}$

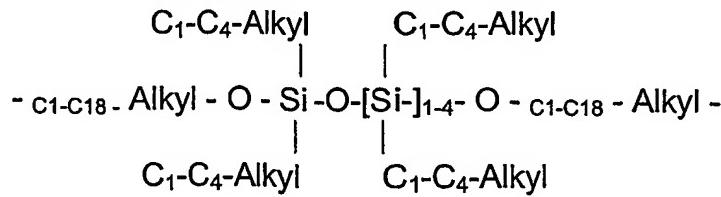
$\text{R}_1 = -\text{NH}_2, -\text{NH-CHR}_2-\text{O-R}_3, -\text{NH-CHR}_2-\text{O-R}_4-\text{OH}, -\text{OH}, \text{Phthalimido-}, \text{Succinimido-}$,
 $-$
 $-\text{NH-CHR}_2-\text{O-R}_4-\text{O-CHR}_2-\text{NH-}, -\text{NH-CHR}_2-\text{NH-}, -\text{NH-CHR}_2-\text{O-CHR}_2-\text{NH-},$

$\text{R}_2 = \text{H, C}_1\text{-C}_7 - \text{Alkyl};$

$\text{R}_3 = \text{C}_1\text{-C}_{18} - \text{Alkyl, H};$

$\text{R}_4 = \text{C}_2\text{-C}_{18}\text{-Alkylen, -CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O-c}_2\text{-c}_{12}\text{-Alkylen-O-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-,}$
 $-\text{CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O-c}_2\text{-c}_{12}\text{-Arylen-O-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-,}$
 $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n\text{-, -[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)}\text{]}_n\text{-, -[-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$
 $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n\text{-,}$
 $-\text{[(CH}_2\text{)}_{2-8}\text{-O-CO-c}_6\text{-c}_{14}\text{-Arylen-CO-O-(CH}_2\text{)}_{2-8}\text{-]}_n\text{-,}$
 $-\text{[(CH}_2\text{)}_{2-8}\text{-O-CO-c}_2\text{-c}_{12}\text{-Alkylen-CO-O-(CH}_2\text{)}_{2-8}\text{-]}_n\text{-,}$
 wobei $n = 1$ bis 200;

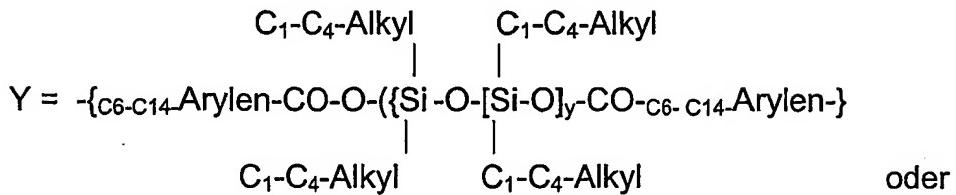
- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs

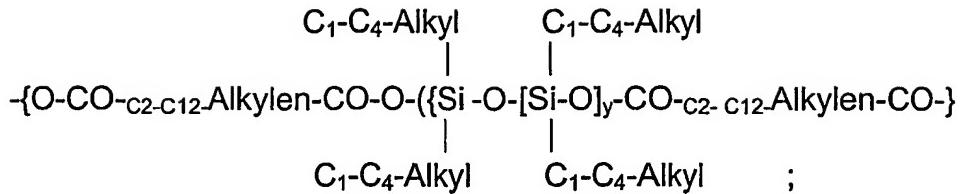


- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs $-\text{[(X)}_r\text{-O-CO-(Y)}_s\text{-CO-O-(X)}_r\text{-]}_n$,

bei denen

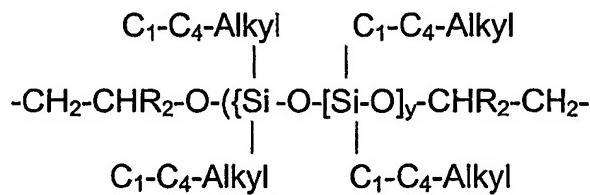
$X = \{(CH_2)_{2-8}-O-CO-c_6-c_{14}.Arylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}\}$ oder
 $\{-(CH_2)_{2-8}-O-CO-c_2-c_{12}.Alkylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}\};$





$r = 1$ bis 70 ; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_2 = H$; $C_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ
2-Amino-4,6-di- $c_2\text{-c}_4$ -alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und $C_2\text{-C}_8$ -Diolen vom Typ

- $c_2\text{-c}_8$ -Alkylen-O- $c_6\text{-c}_{18}$ -Arylen-O- $c_2\text{-c}_8$ -Alkylen-Sequenzen;

Die Aminoplast-Formmassen können in Form von zylindrischen, linsenförmigen, pastillenförmigen oder kugelförmigen Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von $0,5$ bis 8 mm vorliegen.

Bevorzugt werden als Polytriazinether in den Aminoplast-Formmassen 30 - bis 300 -Kern-Polytriazinether, die 30 bis 300 Triazinzyklen im Makromolekül enthalten.

In den Aminoplast-Formmassen werden als Polytriazinether in den Mischungen Polytriazinether mit $R_2 = H$ bevorzugt.

Die Mischungen aus Polytriazinethern in den Aminoplast-Formmassen können Gemische aus Polytriazinethern mit gleichem oder unterschiedlichem Substituent $R_1 = -NH_2, -NH-CHR_2-O-R_3, -NH-CHR_2-O-R_4-OH, -OH, Phthalimido-, Succinimido-$ $-NH-CHR_2-O-R_4-O-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-O-CHR_2-NH-$ sein.

Beispiele für geeignete Füllstoffe, die in den Aminoplast-Formmassen bis zu 75 Masse% enthalten sein können, sind Al_2O_3 , $Al(OH)_3$, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Glaskugeln, Kieselerde, Glimmer, Quarzmehl, Schiefermehl, Mikrohohlkugeln, Ruß, Talkum, Gesteinsmehl, Holzmehl, Cellulosepulver und/oder Schalen- und Kernmehle wie Erdnusschalenmehl oder Olivenkernmehl. Bevorzugt werden als Füllstoffe Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit, Bentonit, Kaolinit, Muskovit, Hectorit, Fluorhectorit, Kanemit, Revdit, Grumantit, Ilerit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Laponit, Taneolit, Vermiculit, Halloysit, Volkonskoit, Magadit, Rectorit, Kenyaite, Sauconit, Borfluorphlogopite und/oder synthetische Smectite.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, die in den Aminoplast-Formmassen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind teilverseifte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Butylacrylat-Acrysäure-Copolymere, Ethylen-Hydroxy-ethylacrylat-Copolymere oder Ethylen-Butylacrylat-Glycidylmethacrylat-Copolymere.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Maleinsäureanhydrid-Copolymere, die in den Aminoplast-Formmassen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind C_2-C_{20} -Olefin - Maleinsäureanhydrid-Copolymere oder Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und C_8-C_{20} -Vinylaromaten.

Beispiele für die C_2-C_{20} -Olefin - Komponenten, die in den Maleinsäureanhydrid-Copolymeren enthalten sein können, sind Ethylen, Propylen, Buten-1, Isobuten, Diisobuten, Hexen-1, Octen-1, Hepten-1, Penten-1, 3-Methylbuten-1, 4-

Methylpenten-1, Methylethyl-penten-1, Ethylpenten-1, Ethylhexen-1, Octadecen-1 und 5,6-Dimethylnorbornen.

Beispiele für die C₈-C₂₀-Vinylaromaten - Komponenten, die in den Maleinsäureanhydrid-Copolymeren enthalten sein können, sind Styren, α-Methylstyren, Dimethylstyren, Isopropenylstyren, p-Methylstyren und Vinylbiphenyl.

Die in den Aminoplast-Formmassen gegebenenfalls enthaltenen modifizierten Maleinsäureanhydrid-Copolymere sind bevorzugt partiell oder vollständig veresterte, amidierte bzw. imidierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere.

Besonders geeignet sind modifizierte Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und C₂-C₂₀-Olefinen bzw. C₈-C₂₀-Vinylaromaten mit einem Molverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 9 und Molmassen-Gewichtsmitteln von 5000 bis 500000, die mit Ammoniak, C₁-C₁₈-Monoalkylaminen, C₆-C₁₈-aromatischen Monoaminen, C₂-C₁₈-Monoaminoalkoholen, monoaminierten Poly(C₂-C₄-alkylen)oxiden einer Molmasse von 400 bis 3000, und/oder monoveretherten Poly(C₂-C₄-alkylen)oxiden einer Molmasse von 100 bis 10000 umgesetzt worden sind, wobei das Molverhältnis Anhydridgruppen Copolymer / Ammoniak, Aminogruppen C₁-C₁₈-Monoalkylamine, C₆-C₁₈-aromatische Monoamine, C₂-C₁₈-Monoaminoalkohole bzw. monoaminiertes Poly-(C₂-C₄-alkylen)oxid und/oder Hydroxygruppen Poly(C₂-C₄-alkylen)oxid 1 : 1 bis 20 : 1 beträgt.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Poly(meth)acrylate, die in den Aminoplast-Formmassen aus bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind Copolymeren auf Basis von funktionellen ungesättigten (Meth)acrylatmonomeren wie Acrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Glycidylacrylat, Methacrylsäure, Hydroxybutylmethacrylat, oder Glycidylmethacrylat und nichtfunktionellen ungesättigten (Meth)acrylatmonomeren wie Ethylacrylat, Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und/oder Butylmethacrylat

und/oder C₈-C₂₀-Vinylaromaten. Bevorzugt werden Copolymeren auf Basis Methacrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Methylmethacrylat und Styren.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyamide, die in den Aminoplast-Formmassen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind Polyamid-6, Polyamid-6,6, Polyamid-11, Polyamid-12, Polyaminoamide aus Polycarbonsäuren und Polyalkylenaminen sowie die entsprechenden methoxylierten Polyamide.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyester, die in den Aminoplast-Formmassen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind Polyester mit Molmassen von 2000 bis 15000 aus gesättigten Dicarbonsäuren wie Phthalsäure, Isophthalsäure, Adipinsäure und/oder Bernsteinsäure, ungesättigten Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itakonsäure und Diolen wie Ethylenglycol, Butandiol, Neopentylglycol und/oder Hexandiol. Bevorzugt werden verzweigte Polyester auf Basis von Neopentylglycol, Trimethylolpropan, Isophthalsäure und Azelainsäure.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyurethane, die in den Aminoplast-Formmassen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind unvernetzte Polyurethane auf Basis von Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Butandiisocyanat und/ oder Hexandiisocynat als Diisocyanatkomponenten und Butandiol, Hexandiol und/oder Polyalkylenglycolen als Diolkomponenten mit Molmassen von 2000 bis 30000.

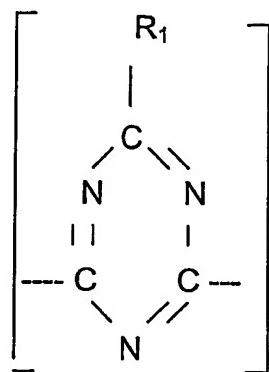
Beispiele für geeignete Stabilisatoren und UV-Absorber, die in den Aminoplast-Formmassen bis zu 2 Masse% enthalten sein können, sind Piperidinderivate, Benzophenonderivate, Benzotriazolderivate, Triazinderivate und/oder Benzofuranonderivate.

Beispiele für geeignete Hilfsstoffe, die in den Aminoplast-Formmassen bis zu 2 Masse% enthalten sein können, sind latente Härter wie Ammoniumsulfat und/oder

Ammoniumchlorid und/oder Verarbeitungshilfsmittel wie Calciumstearat, Magnesiumstearat und/oder Wachse.

Die Aminoplast-Formmassen werden erfindungsgemäß nach einem Verfahren hergestellt, bei dem Mischungen, die aus schmelzbaren 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern bestehen,

wobei in den Polytriazinethern die Triazinsegmente



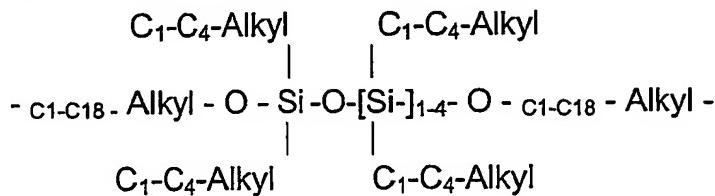
$R_1 = -NH_2, -NH-CHR_2-O-R_3, -NH-CHR_2-O-R_4-OH, -OH, Phthalimido-, Succinimido-,$
 $-NH-CHR_2-O-R_4-O-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-O-CHR_2-NH-,$

$R_2 = H, C_1-C_7 - \text{Alkyl};$

$R_3 = C_1-C_{18} - \text{Alkyl}, H;$

$R_4 = C_2-C_{18}-\text{Alkylen}, -CH(CH_3)-CH_2-O-c_2-c_{12}-\text{Alkylen}-O-CH_2-CH(CH_3)-,$
 $-CH(CH_3)-CH_2-O-c_2-c_{12}-\text{Arylen}-O-CH_2-CH(CH_3)-,$
 $-[CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2]_n-, -[CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)]_n-, -[-O-CH_2-CH_2-$
 $CH_2-CH_2]_n-,$
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-c_6-c_{14}\text{-Arylen}-CO-O-(CH_2)_{2-8-}]_n-,$
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-c_2-c_{12}\text{-Alkylen}-CO-O-(CH_2)_{2-8-}]_n-,$ wobei $n = 1$ bis
200;

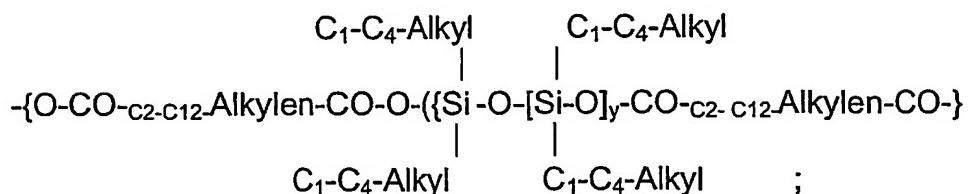
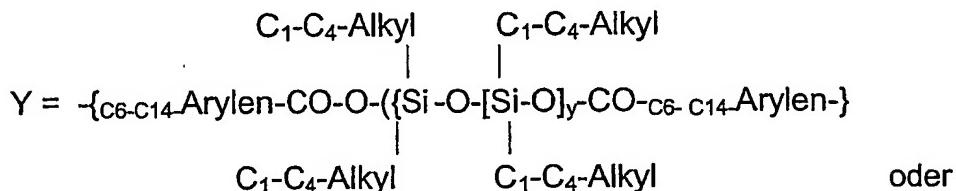
- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs



- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs $-(X)_r\text{-O-CO-(Y)}_s\text{-CO-O-(X)}_r-$,

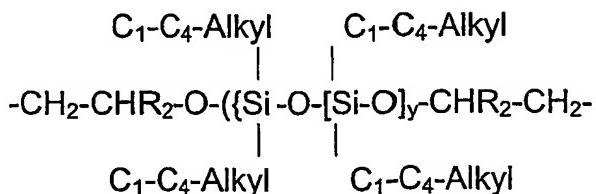
bei denen

$$\begin{aligned}
 X = & \{(\text{CH}_2)_{2-8}\text{-O-CO-c}_6\text{-c}_{14}\text{Arylen-CO-O-(CH}_2\text{)}_{2-8}\} \text{ oder} \\
 & \{(\text{CH}_2)_{2-8}\text{-O-CO-c}_2\text{-c}_{12}\text{Alkylen-CO-O-(CH}_2\text{)}_{2-8}\};
 \end{aligned}$$



$r = 1$ bis 70; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_2 = H$; $C_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ 2-Amino-4,6-di- $c_2\text{-c}_4$ alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiseitiger Phenole und C₂-C₈-Diolen vom Typ

-c₂-c₈-Alkylen-O-c₆-c₁₈-Arylen-O-c₂-c₈-Alkylen- Sequenzen;

durch Brückenglieder -NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH- und -NH-CHR₂-NH- sowie gegebenenfalls -NH-CHR₂-O-CHR₂-NH- zu 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind,

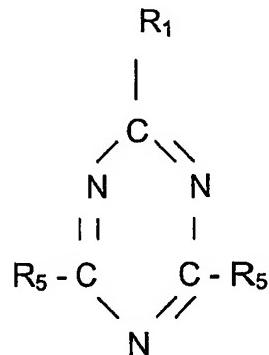
wobei in den Polytriazinethern das Molverhältnis der Substituenten R₃ : R₄ = 20 : 1 bis 1 : 20 beträgt,

der Anteil der Verknüpfungen der Triazinsegmente durch Brückenglieder -NH-CHR₃-O-R₄-O-CHR₃-NH- 5 bis 95 Mol% beträgt,

und wobei die Aminoplast-Formmassen bis zu 75 Masse% Füllstoffe, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, bis zu 20 Masse% Diole vom Typ HO-R₄-OH sowie bis zu 2 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe, enthalten können,

nach einem Mehrstufenverfahren hergestellt werden, bei dem

- in der ersten Verfahrensstufe Vorkondensate aus C₁-C₈-Aldehyden und Triazinderivaten der Struktur



R₁ = -NH₂, -NH-CHR₂-OH, -OH, Phthalimido-, Succinimido-,

R₂ = H, C₁-C₇ - Alkyl;

R₅ = -NH-CHR₂-OH

durch Umsetzung mit C₁-C₈-Alkoholen in neutralem bis schwach saurem Medium bei 25 bis 150°C und 0,1 bis 5 bar vererhert, und die substituierten Triazinderivate bei Verweilzeiten von 5 bis 15 min bei 150 bis 250°C und 0,1 bis 15 bar konditioniert werden, wobei gebildete Salze unter Einhaltung eines pH-Werts von 7 bis 10 abgetrennt werden können, indem die Schmelze der Aminotriazinether bei 70 bis 150°C in 70 bis 150 Masse%, bezogen auf die Aminotriazinether, C₃- bis C₆-Alkoholen aufgelöst, unlösliche Anteile nach Abkühlung auf 15 bis 40°C abgetrennt, und die zugesetzten C₃- bis C₆-Alkohole bei 70 bis 140°C bis zu einem Restgehalt von 5 bis 20 Masse% verdampft werden,

- in der zweiten Verfahrensstufe die erhaltenen C₁-C₈-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino- substituierten Triazinderivate durch partielle Umetherung mit Diolen vom Typ HO-R₄-OH und/oder partielle Umsetzung mit Bisepoxiden vom Typ H₂C - CH - R₆ - CH - CH₂

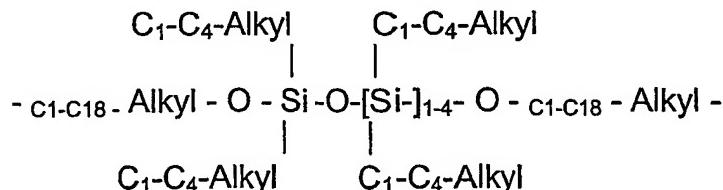


wobei R₄

C₂-C₁₈-Alkylen, -[CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂]_n-,
 -[CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)]_n-,
 -[-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-]_n-,
 -[(CH₂)₂₋₈-O-CO-c₆-c₁₄-Arylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈-]_n-,
 -[(CH₂)₂₋₈-O-CO-c₂-c₁₂-Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈-]_n-,

wobei n = 1 bis 200;

- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs

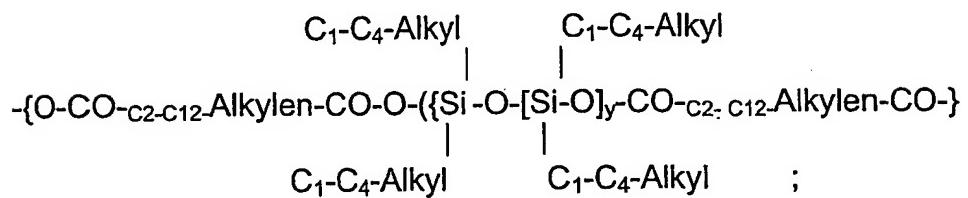
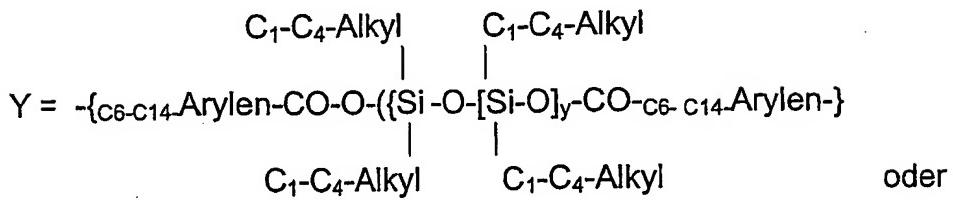


- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs -[(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_t]- ,

bei denen

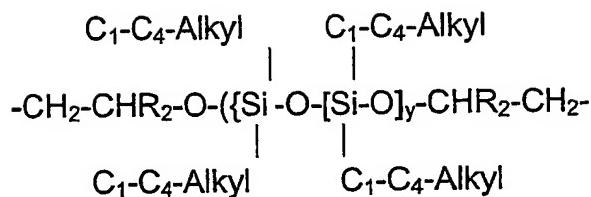
X = {(CH₂)₂₋₈-O-CO-c₆-c₁₄-Arylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈-} oder

-{(CH₂)₂₋₈-O-CO-c_{2-c12}Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈-};



r = 1 bis 70; s = 1 bis 70 und y = 3 bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_2 = H$; $C_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ
2-Amino-4,6-di- $C_2\text{-C}_4$ -alkylenamino-1,3,5-triazin-Sequenzen:

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiseitiger Phenole und $C_2\text{-C}_8$ -Diolen

vom Typ

$-C_2\text{-C}_8\text{-Alkylen-O-}C_6\text{-C}_{18}\text{-Arylen-O-}C_2\text{-C}_8\text{-Alkylen-}$ Sequenzen;

und $R_6 = -\text{CH}_2\text{-O-}C_2\text{-C}_{12}\text{-Alkylen-O-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-O-}C_6\text{-C}_{14}\text{-Arylen-O-CH}_2-$,

bedeuten,

und wobei bei der partielle Umsetzung mit Diolen und/oder Bisepoxiden Mischungen eingesetzt werden können, die bis 70 Masse% $C_5\text{-C}_{18}$ -Alkohole enthalten,

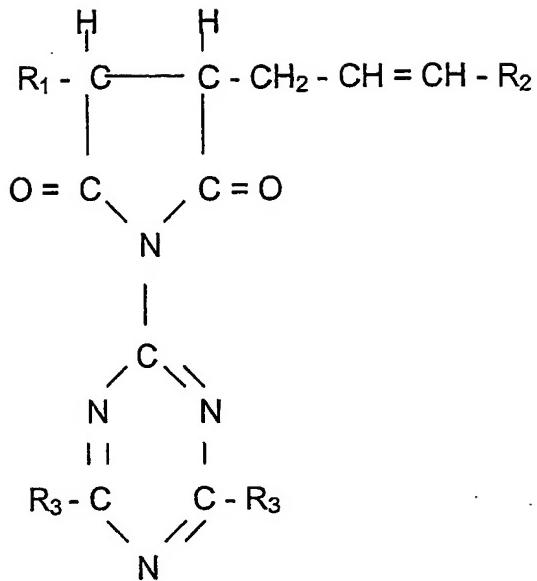
bei Verweilzeiten von 1 bis 60 min. unter Abdestillation von $C_1\text{-C}_8$ -Alkoholen bei 60 bis $250^\circ\text{C}/0,05$ bis 1 bar in die entsprechenden substituierten Triazinderivate überführt werden, wobei durch das Molverhältnis $C_1\text{-C}_8\text{-alkyl-oxa-}C_1\text{-C}_8\text{-alkylen-amino-Gruppen / eingesetztes Diol und/oder eingesetztes Bisepoxid von } 20 : 1$ bis $1,1 : 1$ eine partielle Umetherung der $C_1\text{-C}_8$ -Alkylethergruppen der $C_1\text{-C}_8\text{-alkyl-oxa-}C_1\text{-C}_8\text{-alkylen-amino-triazine erzielt wird,}$

- in der dritten Verfahrensstufe zur weiteren Kondensation der Aminotriazinether zu Polytriazinethern die erhaltene Schmelze, die veretherte Aminotriazinderivate sowie Anteile an Polytriazinethern und an nichtumgesetztem bzw. nicht abgetrenntem Diol enthält und weiterhin $C_5\text{-C}_{18}$ -Alkohole enthalten kann, in einen Kneter dosiert, bei einer Verweilzeit von 2 bis

12 min bei 140 bis 220°C unter Entgasung umgesetzt, und die Polytriazinether ausgetragen und granuliert werden, wobei die Schmelze vor Dosierung in den Kneter einer Temperierung von 20 bis 120 min bei 70 bis 140°C unterzogen werden kann, der Schmelze bis zu 75 Masse% Füllstoffe, weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, sowie bis zu 2 Masse%, jeweils bezogen auf die Polytriazinether, Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe zugesetzt werden können, und die Schmelze vor dem Austrag einer Schmelzefiltration unterzogen werden kann.

Die in der ersten Verfahrensstufe eingesetzten Vorkondensate aus Triazinderivaten und C₁-C₈-Aldehyden sind Vorkondensate, die als C₁-C₈-Aldehyd-Komponenten insbesondere Formaldehyd, Acetaldehyd und/oder Trimethylolacetaldehyd und als Triazinderivat insbesondere Melamin enthalten. Besonders bevorzugt werden Vorkondensate aus Melamin und Formaldehyd mit einem Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1:2,5 bis 1: 3,5.

Geeignete Vorkondensate aus Triazinderivaten und C₁-C₈-Aldehyden, die in der ersten Verfahrensstufe eingesetzt werden können, sind weiterhin Vorkondensate, die als Triazinderivat Melaminharzether, Phthalimido-substituierte Triazine wie N-(4,6-Diamino-(1,3,5-triazin-2-yl)-phthalimid oder Succinimido-substituierte Triazine wie 2,4-Diamino-6-succinimido-1,3,5-triazin enthalten. Als Succinimido-substituierte Triazine sind ebenfalls Alkenyl-substituierte Imidotriazinderivate der Formel:



wobei

$\text{R}_1 = \text{H}, -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5,$

$\text{R}_2 = \text{H}, \text{C}_1\text{-C}_{15}\text{-Alkyl}, \text{C}_1\text{-C}_{15}\text{-Alkyloxa}, \text{Cyclopentyl}, \text{Cyclohexyl}, \text{C}_6\text{-C}_{12}\text{-Arylen}, \text{C}_6\text{-C}_{12}\text{-Arylenoxa}, \text{Cyano}, \text{Carboxy}, -[\text{CH}_2]_{1-13} - \text{CH} = \text{CH}_2,$

$\text{R}_3 = -\text{NH}_2, -\text{NH-CHR}_4\text{-OR}_4$

$\text{R}_4 = \text{H}, \text{C}_1\text{-C}_7\text{-Alkyl},$

bedeuten, geeignet.

Beispiele für Alkenyl-substituierte Imidotriazinderivate, bei denen der Substituent $\text{R}_1 = \text{H}$ ist, sind 2-Butenyl-2-succinimido-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 2-Dodecenyl-2-succinimido-4,6-diamino-1,3,5-triazin oder 2-Octenyl-2-succinimido-4,6-diamino-1,3,5-triazin.

Beispiele für Diole vom Typ $\text{HO-R}_4\text{-OH}$, wobei $\text{R}_4 = \text{C}_2\text{-C}_{18}\text{-Alkylen}$ bedeuten, sind Ethylenglycol, Butandiol, Octandiol, Dodecandiol und Octadecandiol.

Beispiele für Diole vom Typ $\text{HO-R}_4\text{-OH}$, wobei $\text{R}_4 = -[\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2]_n -$ und $n = 1\text{-}200$ ist, sind Polyethylenglycole mit Molmassen von 500 bis 5000.

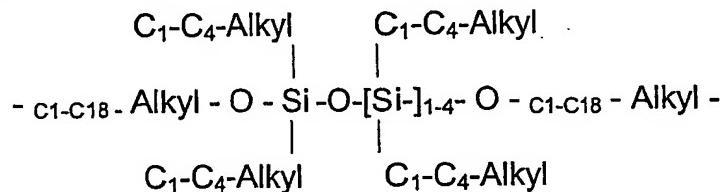
Beispiele für Diole vom Typ HO-R₄-OH, wobei R₄ = -[CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)]_n - und n = 1-200 ist, sind Polypropylenglycole mit Molmassen von 500 bis 5000.

Beispiele für Diole vom Typ HO-R₄-OH, wobei R₄ = -[-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-]n - und n = 1-200 ist, sind Polytetrahydrofurane mit Molmassen von 500 bis 5000.

Beispiele für Diole vom Typ HO-R₄-OH, wobei R₄ = -[(CH₂)₂₋₈-O-CO-c_{6-c14}Arylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈-]n- ist, sind Ester und Polyester auf Basis gesättigter Dicarbonsäuren wie Terephthalsäure, Isophthalsäure oder Naphthalindicarbonsäure und Diolen wie Ethylenglycol, Butandiol, Neopentylglycol und/oder Hexandiol. Als Ester wird Bis(hydroxyethyl)-terephthalat bevorzugt.

Beispiele für Diole vom Typ HO-R₄-OH, wobei R₄ = -[(CH₂)₂₋₈-O-CO-c_{2-c12}Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈-]n ist, sind Polyester auf Basis gesättigter Dicarbonsäuren wie Adipinsäure und/oder Bernsteinsäure, ungesättigter Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itakonsäure und Diolen wie Ethylenglycol, Butandiol, Neopentylglycol und/oder Hexandiol.

Beispiele für Diole vom Typ HO-R₄-OH, wobei R₄ = Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs

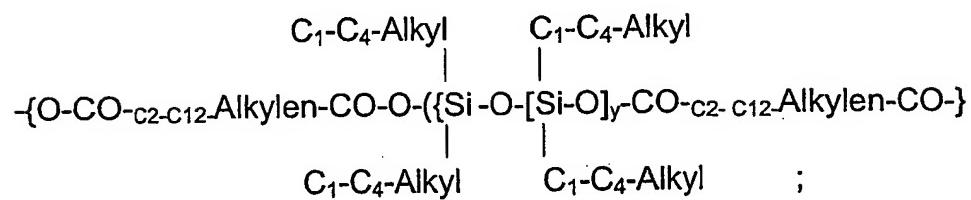
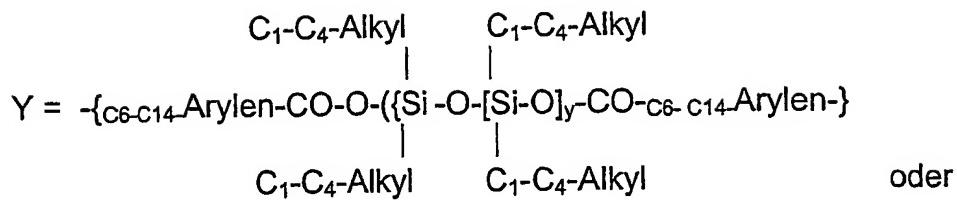


bedeuten, sind 1,3-Bis(hydroxybutyl)tetramethyldisiloxan und 1,3-Bis(hydroxyoctyl)tetraethyldisiloxan.

Beispiele für Polyestersequenzen mit Siloxangruppen enthaltende Diole vom Typ HO-R₄-OH, wobei R₄ = -[(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_t]- ist,

bei denen

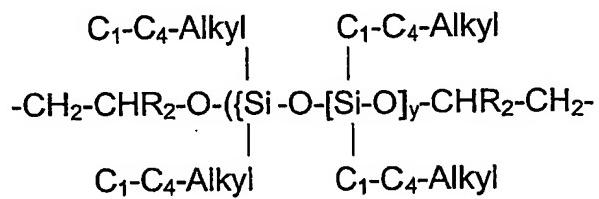
X = {(CH₂)₂₋₈-O-CO-c_{6-c14}Arylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈-} oder
-{(CH₂)₂₋₈-O-CO-c_{2-c12}Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈-};



$r = 1$ bis 70; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

sind Hydroxylendgruppen enthaltende Polyester auf Basis aromatischer C_6 - C_{14} -Arylen-dicarbonsäuren wie Terephthalsäure oder Naphthalindicarbonsäure, aliphatischer C_2 - C_{12} -Alkylendifcarbonsäuren wie Adipinsäure, Maleinsäure oder Pimelinsäure, Diolen wie Ethylenglycol, Butandiol, Neopentylglycol oder Hexandiol und Siloxanen wie Hexamethyldisiloxan oder α,ω -Dihydroxypolydimethylsiloxan.

Beispiele für Siloxangruppen enthaltende Polyetherdiol $\text{HO-R}_4\text{-OH}$, bei denen R_4 Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_2 = H$; $C_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50; bedeuten,

sind Polyetherdiol auf Basis von Siloxanen wie Hexamethyldisiloxan oder α,ω -Dihydroxypolydimethylsiloxan und Alkylenoxiden wie Ethylenoxid oder Propylenoxid.

Beispiele für Diole auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ 2-Amino-4,6-bis(hydroxy-c₂-c₄alkylenamino)-1,3,5-triazin sind Diole auf Basis Melamin und Ethylenoxid oder Propylenoxid.

Beispiele für Phenoletherdiole auf Basis zweiseitiger Phenole und C₂-C₈-Diolen vom Typ

Bis(hydroxy-c₂-c₈-Alkylen-O-)c₆-c₁₈-Arylen sind Ethylenoxidaddukte oder Propylenoxidaddukte an Diphenylolpropan.

Neben Diolen als mehrwertige Alkohole können beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen ebenfalls dreiwertige Alkohole wie Glycerin oder vierwertige Alkohole wie Erythrit oder deren Mischungen mit zweiseitigen Alkoholen eingesetzt werden. Der Umfang der Umsetzung der Hydroxygruppen bei der partiellen Umetherung in der zweiten Verfahrensstufe und der Kondensation in der dritten Verfahrensstufe erfolgt wie bei Einsatz bifunktioneller Alkohole.

Beispiele für Bisepoxide des Typs H₂C - CH - R₆ - CH - CH₂

wobei R₆ -CH₂-O-c₂-c₁₂-Alkylen-O-CH₂- oder -CH₂-O-c₆-c₁₄-Arylen-O-CH₂- bedeuten, sind Ethylenglycoldiglycidether, Octandioldiglycidether, Hydrochinondiglycidether und Diphenylolpropandiglycidether.

Beispiele für C₅-C₁₈-Alkohole, die in Mischungen mit Diolen und/oder Bisepoxiden in der ersten Verfahrensstufe mit den C₁-C₄-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino-substituierten Triazinderivaten umgesetzt werden können, sind Amylalkohol, Hexenylalkohol, Octylalkohol und Stearylalkohol.

Als Reaktoren sind zur Durchführung der ersten Verfahrensstufe Rührreaktoren mit Bodenablass und absteigendem Kühler geeignet. Bevorzugte Reaktionsbedingungen sind Reaktionstemperaturen im Bereich von 25 bis 120°C bei 0,1 bis 5 bar.

Die Katalyse der Veretherung mit C₁-C₈-Alkoholen in der ersten Verfahrensstufe kann als homogene Katalyse in Gegenwart von löslichen ionischen Katalysatoren oder als heterogene Katalyse in Gegenwart von Ionenaustauschern oder Zeolithen durchgeführt werden.

Beispiele für geeignete saure Katalysatoren bei der Veretherung sind Salzsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, p-Toluolsulfonsäure, Phthalsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid.

Erfolgt die Veretherung in der ersten Verfahrensstufe unter homogener Katalyse mit Salzsäure als saurem Katalysator, so werden für die Neutralisation der Reaktionsmischung bevorzugt alkoholische Lösungen von Alkalimetallhydroxiden eingesetzt. Für die Abtrennung der ausgefallenen Salze sind Drucknutschen geeignet. Die Verdampfung des Restgehalts an C₁-C₈-Alkoholen kann in kontinuierlichen Filmverdampfern mit Austragsschnecke erfolgen.

Beispiele für geeignete Ionenaustauschharze als heterogene Katalysatoren sind chlormethylierte und Trimethylamin-aminierte Copolymeren aus Styren und Divinylbenzen, sulfonierte Copolymeren aus Styren und Divinylbenzen und m-Phenylendiamin-Formaldehyd-Copolymeren.

Der Vorteil des Einsatzes von Ionenaustauscherharzen besteht darin, dass bei der heterogenen Katalyse alle Prozessstufen, die die Neutralisation und Abtrennung von Salzen beinhalten, entfallen können.

Eine bevorzugte Variante des Verfahrens zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen besteht darin, dass in der ersten Verfahrensstufe die Veretherung der Vorkondensate mit C₁-C₈-Alkoholen in Gegenwart von 10 bis 300 Masse%, bezogen auf die Trockensubstanz der eingesetzten Vorkondensate, Molekularsieben durchgeführt wird.

Beispiele für geeignete Molekularsiebe sind natürliche oder synthetische Zeolithe. Zusätze von mehr als 100 Masse%, bezogen auf die Trockensubstanz der eingesetzten Vorkondensate, an Molekularsieben bei der Veretherung sind von Vorteil, wenn wässrige Lösungen von Melaminharzvorkondensaten eingesetzt werden.

In der zweiten Verfahrensstufe erfolgt die partielle Umsetzung der C₁-C₄-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino- substituierten Triazinderivate mit Diolen und/oder Bisepoxiden erfindungsgemäß bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 250°C, als Reaktoren sind Fallfilmverdampfer oder Kneter geeignet.

Der bevorzugte Temperaturbereich für die katalytische partielle Umetherung der C₁-C₄-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino- substituierten Triazinderivate in Gegenwart starker Säuren liegt bei Temperaturen im Bereich von 100-175°C.

Bei der thermischen partiellen Umetherung der C₁-C₄-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino- substituierten Triazinderivate in der zweiten Verfahrensstufe liegt der bevorzugte Temperaturbereich bei 150-250°C, insbesondere bei 180 bis 230°C.

Beispiele für saure Katalysatoren, die bei der katalytischen Umetherung eingesetzt werden können, sind p-Toluolsulfonsäure und/oder Dicarbonsäureanhydride wie Phthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Itakonsäureanhydrid oder Bernsteinsäureanhydrid.

Für die partielle Umetherung der veretherten Melaminharzvorkondensate mit Diolen ist es von Vorteil, den pH-Wert des Alkohols auf pH = 2 bis 7 einzustellen.

Werden in der zweiten Verfahrensstufe bei der Aufarbeitung des veretherten Vorkondensats Wasser und nichtumgesetztes Diol und gegebenenfalls weitere nichtumgesetzte Reaktanten aus dem neutralisierten Reaktionsansatz durch Abdestillation abgetrennt, so erfolgt die Abdestillation bevorzugt bei 50 bis 90°C/0,01 bis 0,2 bar.

Durch eine Temperierung der Aminotriazinether bei 70 bis 140°C in der dritten Verfahrensstufe bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Aminoplast- Formmassen wird eine Kondensation bereits vor Dosierung in den Kneter initiiert.

Als Kneter sind bevorzugt Doppelschneckenextruder L/D = 32-48 mit gegenläufiger Schneckenanordnung und mehreren Entgasungszonen geeignet. Zur Abtrennung von Inhomogenitäten kann die Schmelze mit einer Zahnradpumpe in einen Schmelzefilter gefördert werden. Die Überführung der Schmelze in Granulatpartikel kann in Pastillierungsanlagen durch Dosierung der Schmelze über eine Aufgabevorrichtung auf ein kontinuierliches Stahlband und Kühlung und Verfestigung der abgelegten Pastillen erfolgen.

Eine bevorzugte Variante der Herstellung von Aminoplast-Formmassen besteht darin, dass in der dritten Verfahrensstufe zur weiteren Kondensation der Aminotriazinether zu Polytriazinethern Mischungen aus Produkten der 2. Verfahrensstufe, die aus unterschiedlichen Ausgangsprodukten hergestellt wurden, oder Mischungen aus Produkten der 2. Verfahrensstufe mit nicht umgeetherten C₁-C₄-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino- substituierten Triazinderivaten eingesetzt werden.

Der Anteil der Polytriazinether, bei denen die Brückenglieder -NH-CHR₃ - O - CHR₃-NH- bzw. -NH-CHR₃-NH- sind, wird durch die Verweilzeit im Extruder und die Massetemperatur im Extruder in der dritten Verfahrensstufe bestimmt. Bei kurzen Verweilzeiten und niedrigen Massetemperaturen im Extruder werden noch Anteile an Polytriazinethern gebildet, bei denen die Brückenglieder -NH-CHR₃-O- CHR₃-NH- sind. Bei längeren Verweilzeiten und höheren Massetemperaturen im Extruder sind Polytriazinether mit Brückengliedern -NH-CHR₃-O-CHR₃-NH- nicht mehr nachweisbar.

Bevorzugt werden Aminoplast-Formmassen, bei denen die Polytriazinether frei von Brückengliedern -NH-CHR₃-O-CHR₃-NH- sind.

Als bevorzugte technologische Variante können bei dem Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen alle Verfahrensstufen in einem Reaktionsapparat nacheinander durchgeführt werden. Beispiele für geeignete Reaktionsapparate für diese technologische Variante sind kontinuierliche Kneter, denen statische Mischer nachgeschaltet sein können.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen können neben Festharzen ebenfalls Lösungen von Aminoplastvorkondensaten aus Triazinderivaten und C₁-C₈-Aldehyden eingesetzt werden, die unmittelbar in einer vorgelagerten Prozessstufe durch Hydroxyalkylierung von Triazinderivaten mit C₁-C₈-Aldehyden in C₁-C₄-Alkoholen oder Mischungen aus 70 bis 99 Masse% C₁-C₄-Alkoholen und 30 bis 1 Masse% Wasser, gegebenenfalls in Gegenwart ionischer Katalysatoren, bei 45 bis 90°C und Verweilzeiten von 15 bis 140 min hergestellt worden sind.

Der besondere Vorteil der erfindungsgemäßen Aminoplast-Formmassen besteht darin, dass sie auf Grund der höheren Schmelzviscosität gegenüber üblichen Triazinderivat-vorkondensaten wie Melamin-Formaldehyd-Vorkondensaten nach Schmelzeverarbeitungsverfahren wie Thermoplaste verarbeitet werden können und Härte und Flexibilität der daraus hergestellten Erzeugnisse in einem breiten Eigenschaftsbereich einstellbar sind.

Der Anteil an flüchtigen Spaltprodukten während der Aushärtung der erfindungsgemäßen Aminoplast-Formmassen aus Polytriazinethern während der Ausformung der Schmelze zum Erzeugnis ist gegenüber üblichen Formmassen auf Basis von niedermolekularen

Aminoplast-Vorkondensaten drastisch reduziert. Dadurch lassen sich aus den Aminoplast-Formmassen bei kurzen Taktzeiten rissfreie Erzeugnisse herstellen.

Bevorzugte Einsatzgebiete der Aminoplast-Formmassen sind Schmelzkleber sowie die Herstellung von Platten, Rohren, Profilen, Spritzgussteilen, Fasern und Schaumstoffen.

Die erfindungsgemäßen Aminoplast-Formmassen, insofern sie keine Füllstoffe oder weitere reaktive Polymere enthalten, sind in polaren Lösungsmitteln vom Typ C₁-C₁₀-Alkoholen, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid in Konzentrationen bis 60 Masse% löslich. Die Lösungen oder Dispersionen sind als Adhäsiv, Imprägniermittel, Lackharz- oder Laminierharzrezeptur oder zur Herstellung von Schäumen, Mikrokapseln oder Fasern geeignet. Die Vorteile der Lösungen bzw. Dispersionen der Polytriazinether gegenüber den entsprechenden Triazinharz-Vorkondensaten bestehen in der höheren Viscosität und den daraus resultierenden besseren Verlaufeigenschaften oder höheren Festigkeiten nicht ausgehärteter Zwischenprodukte bei der Faser- oder Schaumherstellung.

Bevorzugt sind die Aminoplasterzeugnisse durch Schmelzeverarbeitung hergestellte Halbzeuge, insbesondere Platten, Rohre, Profile, Beschichtungen, Schaumstoffe oder Fasern, oder Formstoffe, insbesondere Spritzgussteile, oder aus Fasern nach der Wickel-, Flecht- oder Pultrusionstechnik und nachfolgender Harzimprägnierung hergestellte Bauteile.

In den Aminoplast-Formmassen, die die Basis der erfindungsgemäßen Aminoplasterzeugnisse bilden, werden als Polytriazinether in den Mischungen Polytriazinether mit R₂ = H bevorzugt.

Die Mischungen aus Polytriazinethern in den Aminoplast-Formmassen können Gemische aus Polytriazinethern mit gleichem oder unterschiedlichem Substituent R₁ = -NH₂, -NH-CHR₂-O-R₃, -NH-CHR₂-O-R₄-OH, -OH, Phthalimido-, Succinimido-, -NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH-, -NH-CHR₂-NH-, -NH-CHR₂-O-CHR₂-NH- sein.

Die in den Aminoplasterzeugnissen enthaltenen Füllstoffe bzw. Adsorbermaterialien sind bevorzugt Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, SiO_2 , Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Glaskugeln, Kieselerde, Glimmer, Quarzmehl, Schiefermehl, Mikrohohlkugeln, Russ, Talkum, Schichtsilikate, Molekularsiebe, Gesteinsmehl, Holzmehl, Cellulose, Cellulosederivate. Besonders bevorzugt als Füllstoffe werden Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit, Bentonit, Kaolinit, Muskovit, Hectorit, Fluorhectorit, Kanemit, Revdit, Grumantit, Illerit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Laponit, Taneolit, Vermiculit, Halloysit, Volkonskoit, Magadit, Rectorit, Kenyaite, Sauconit, Borfluorphlogopite und/oder synthetische Smectite. Als Adsorbermaterial werden Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit, Bentonit und Hectorit, Molekularsiebe des Typen A, X, Y, besonders 5A, Adsorber auf Siliciumdioxidbasis, Mikrohohlkugeln, Cellulose und/oder Cellulosederivate besonders bevorzugt.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, die in den Aminoplasterzeugnissen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind teilverseifte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Butylacrylat-Acrysäure-Copolymere, Ethylen-Hydroxy-ethylacrylat-Copolymere oder Ethylen-Butylacrylat-Glycidylmethacrylat-Copolymere.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Maleinsäureanhydrid-Copolymere, die in den Aminoplasterzeugnissen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Olefin - Maleinsäureanhydrid-Copolymere oder Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und $\text{C}_8\text{-C}_{20}$ -Vinylaromaten.

Beispiele für die $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Olefin - Komponenten, die in den Maleinsäureanhydrid-Copolymeren enthaltenen sein können, sind Ethylen, Propylen, Buten-1, Isobuten, Diisobuten, Hexen-1, Octen-1, Hepten-1, Penten-1, 3-Methylbuten-1, 4-Methylpenten-1, Methylethylpenten-1, Ethylpenten-1, Ethylhexen-1, Octadecen-1 und 5,6-Dimethylnorbornen.

Beispiele für die C₈-C₂₀-Vinylaromaten - Komponenten, die in den Maleinsäureanhydrid-Copolymeren enthalten sein können, sind Styren, α-Methylstyren, Dimethylstyren, Isopropenylstyren, p-Methylstyren und Vinylbiphenyl.

Die in den Aminoplasterzeugnissen gegebenenfalls enthaltenen modifizierten Maleinsäureanhydrid-Copolymere sind bevorzugt partiell oder vollständig veresterte, amidierte bzw. imidierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere.

Besonders geeignet sind modifizierte Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und C₂-C₂₀-Olefinen bzw. C₈-C₂₀-Vinylaromaten mit einem Molverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 9 und Molmassen-Gewichtsmitteln von 5000 bis 500000, die mit Ammoniak, C₁-C₁₈-Monoalkylaminen, C₆-C₁₈-aromatischen Monoaminen, C₂-C₁₈-Monoaminoalkoholen, monoaminierten Poly(C₂-C₄-alkylen)oxiden einer Molmasse von 400 bis 3000, und/oder monoveretherten Poly(C₂-C₄-alkylen)oxiden einer Molmasse von 100 bis 10000 umgesetzt worden sind, wobei das Molverhältnis Anhydridgruppen Copolymer / Ammoniak, Aminogruppen C₁-C₁₈-Monoalkylamine, C₆-C₁₈-aromatische Monoamine, C₂-C₁₈-Monoaminoalkohole bzw. monoaminiertes Poly-(C₂-C₄-alkylen)oxid und/oder Hydroxygruppen Poly(C₂-C₄-alkylen)oxid 1 : 1 bis 20 : 1 beträgt.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Poly(meth)acrylate, die in den Aminoplasterzeugnissen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind Copolymere auf Basis von funktionellen ungesättigten (Meth)acrylatmonomeren wie Acrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Glycidylacrylat, Methacrylsäure, Hydroxybutylmethacrylat, oder Glycidylmethacrylat und nichtfunktionellen ungesättigten (Meth)acrylatmonomeren wie Ethylacrylat, Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und/oder Butylmethacrylat und/oder C₈-C₂₀-Vinylaromaten. Bevorzugt werden Copolymere auf Basis Methacrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Methylmethacrylat und Styren.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyamide, die in den Aminoplasterzeugnissen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind Polyamid-6, Polyamid-6,6, Polyamid-11, Polyamid-12, Polyaminoamide aus Polycarbonsäuren und Polyalkylenaminen sowie die entsprechenden methoxylierten Polyamide.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyester, die in den Aminoplasterzeugnissen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind Polyester mit Molmassen von 2000 bis 15000 aus gesättigten Dicarbonsäuren wie Phthalsäure, Isophthalsäure, Adipinsäure und/oder Bernsteinsäure, ungesättigten Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itakonsäure und Diolen wie Ethylenglycol, Butandiol, Neopentylglycol und/oder Hexandiol. Bevorzugt werden verzweigte Polyester auf Basis von Neopentylglycol, Trimethylolpropan, Isophthalsäure und Azelainsäure.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyurethane, die in den Aminoplasterzeugnissen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind unvernetzte Polyurethane auf Basis von Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Butandiisocyanat und/oder Hexandiisocynat als Diisocyanatkomponenten und Butandiol, Hexandiol und/oder Polyalkylenglycolen als Diolkomponenten mit Molmassen von 2000 bis 30000.

In den erfindungsgemäßen Aminoplasterzeugnissen können bis zu 20 Masse% Diole des Typs HO - R₄ - OH enthalten sein.

Beispiele für Diole vom Typ HO-R₄-OH, wobei R₄ = C₂-C₁₈-Alkylen bedeuten, sind Ethylenglycol, Butandiol, Octandiol, Dodecandiol und Octadecandiol.

Beispiele für Diole vom Typ HO-R₄-OH, wobei R₄ = -[CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂]_n - und n = 1-200 ist, sind Polyethylenglycole mit Molmassen von 500 bis 5000.

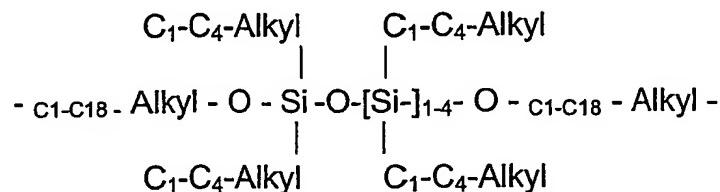
Beispiele für Diole vom Typ HO-R₄-OH, wobei R₄ = -[CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)]_n - und n = 1-200 ist, sind Polypropylenglycole mit Molmassen von 500 bis 5000.

Beispiele für Diole vom Typ HO-R₄-OH, wobei R₄ = -[-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-]_n - und n = 1-200 ist, sind Polytetrahydrofurane mit Molmassen von 500 bis 5000.

Beispiele für Diole vom Typ HO-R₄-OH, wobei R₄ = -[(CH₂)₂₋₈-O-CO-c_{6-c14}Arylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈-]_n - ist, sind Ester und Polyester auf Basis gesättigter Dicarbonsäuren wie Terephthalsäure, Isophthalsäure oder Naphthalindicarbonsäure und Diolen wie Ethylenglycol, Butandiol, Neopentylglycol und/oder Hexandiol. Als Ester wird Bis(hydroxyethyl)-terephthalat bevorzugt.

Beispiele für Diole vom Typ HO-R₄-OH, wobei R₄ = -[(CH₂)₂₋₈-O-CO-c_{2-c12}Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈-]_n ist, sind Polyester auf Basis gesättigter Dicarbonsäuren wie Adipinsäure und/oder Bernsteinsäure, ungesättigter Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itakonsäure und Diolen wie Ethylenglycol, Butandiol, Neopentylglycol und/oder Hexandiol.

Beispiele für Diole vom Typ HO-R₄-OH, wobei R₄ = Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs

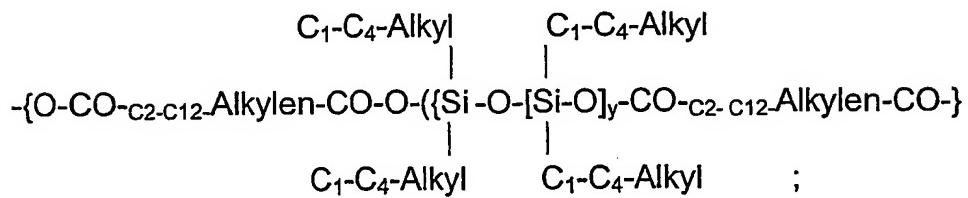
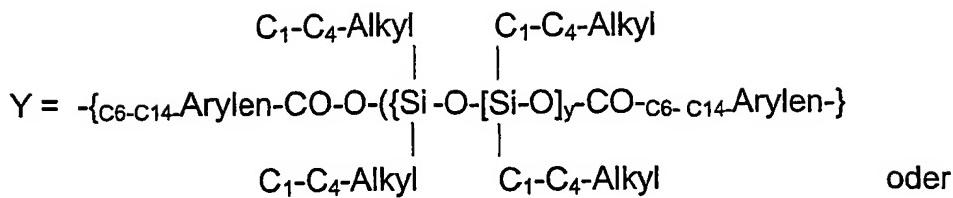


bedeuten, sind 1,3-Bis(hydroxybutyl)tetramethyldisiloxan und 1,3-Bis(hydroxyoctyl)tetraethyldisiloxan.

Beispiele für Polyestersequenzen mit Siloxangruppen enthaltende Diole vom Typ HO-R₄-OH, wobei R₄ = -(X)_rO-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_r- ist,

bei denen

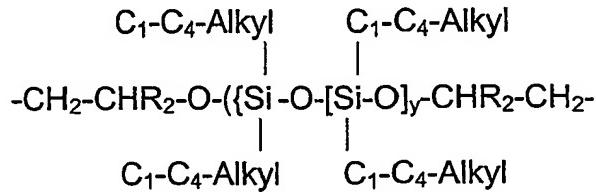
X = {(CH₂)₂₋₈-O-CO-c_{6-c14}Arylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈-} oder
-{(CH₂)₂₋₈-O-CO-c_{2-c12}Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈-};



$r = 1$ bis 70 ; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

sind Hydroxylendgruppen enthaltende Polyester auf Basis aromatischer $C_6\text{-C}_{14}$ -Arylendicarbonsäuren wie Terephthalsäure oder Naphthalindicarbonsäure, aliphatischer $C_2\text{-C}_{12}$ -Alkylenedicarbonsäuren wie Adipinsäure, Maleinsäure oder Pimelinsäure, Diolen wie Ethylenglycol, Butandiol, Neopentylglycol oder Hexandiol und Siloxanen wie Hexamethyldisiloxan oder α,ω -Dihydroxypolydimethylsiloxan.

Beispiele für Siloxangruppen enthaltende Polyetherdiole $\text{HO-R}_4\text{-OH}$, bei denen R_4 Poly-ethersequenzen des Typs



wobei $R_2 = H$; $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 ; bedeuten,

sind Polyetherdiole auf Basis von Siloxanen wie Hexamethyldisiloxan oder α,ω -Dihydroxypolydimethylsiloxan und Alkylenoxiden wie Ethylenoxid oder Propylenoxid.

Beispiele für Diole auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ 2-Amino-4,6-bis(hydroxy- $c_2\text{-}c_4$ -alkylenamino)-1,3,5-triazin sind Diole auf Basis Melamin und Ethylenoxid oder Propylenoxid.

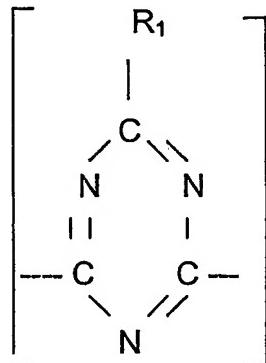
Beispiele für Phenoletherdiole auf Basis zweiwertiger Phenole und C₂-C₈-Diolen vom Typ

Bis(hydroxy-c₂-c₈-Alkylen-O-)c₆-c₁₈-Arylen sind Ethylenoxidaddukte oder Propylenoxidaddukte an Diphenylopropan.

Beispiele für geeignete Stabilisatoren und UV-Absorber, die in den Aminoplasterzeugnissen bis zu 2 Masse% enthalten sein können, sind Piperidinderivate, Benzophenonderivate, Benzotriazolderivate, Triazinderivate und/oder Benzofuranonderivate.

Die Aminoplasterzeugnisse verbesserter Flexibilität werden erfindungsgemäß nach einem Verfahren hergestellt, bei dem Aminoplast-Formmassen, die aus Mischungen aus schmelzbaren 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern bestehen,

wobei in den Polytriazinethern die Triazinsegmente



R₁ = -NH₂, -NH-CHR₂-O-R₃, -NH-CHR₂-O-R₄-OH, -OH, Phthalimido-, Succinimido-

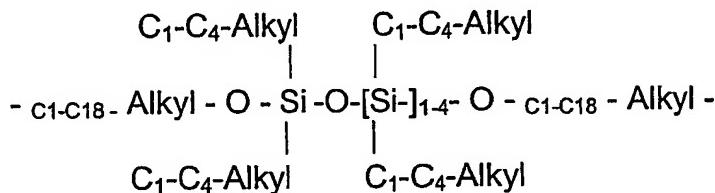
, -NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH-, -NH-CHR₂-NH-, -NH-CHR₂-O-CHR₂-NH-,

R₂ = H, C₁-C₇ - Alkyl;

R₃ = C₁-C₁₈ - Alkyl, H;

$R_4 = C_2-C_{18}\text{-Alkylen}$, $-\text{CH(CH}_3\text{)}\text{-CH}_2\text{-O-}c_2\text{-}c_{12}\text{-Alkylen-O-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)}\text{-}$,
 $-\text{CH(CH}_3\text{)}\text{-CH}_2\text{-O-}c_2\text{-}c_{12}\text{-Arylen-O-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)}\text{-}$,
 $-[\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2]_n\text{-}$, $-\text{[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)}\text{-O-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)}\text{]}_n\text{-}$, $-[-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2]_n\text{-}$,
 $-[(\text{CH}_2)_2\text{-O-CO-}c_6\text{-}c_{14}\text{-Arylen-CO-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-}s\text{-}]_n\text{-}$,
 $-[(\text{CH}_2)_2\text{-O-CO-}c_2\text{-}c_{12}\text{-Alkylen-CO-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-}s\text{-}]_n\text{-}$,
wobei $n = 1$ bis 200;

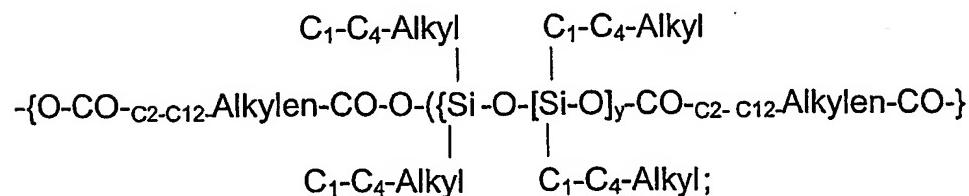
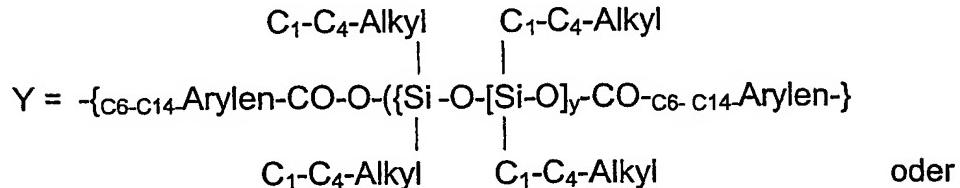
- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs



- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs $-(X)_r\text{-O-CO-(Y)}_s\text{-CO-O-(X)}_r\text{-}$,

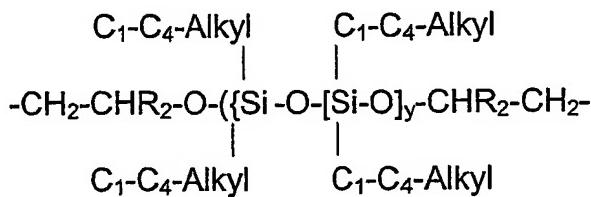
bei denen

$X = \{(\text{CH}_2)_2\text{-O-CO-}c_6\text{-}c_{14}\text{-Arylen-CO-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-}s\}$ oder
 $\{(\text{CH}_2)_2\text{-O-CO-}c_2\text{-}c_{12}\text{-Alkylen-CO-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-}s\}$;



$r = 1$ bis 70; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $\text{R}_2 = \text{H}$; $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ

2-Amino-4,6-di-c₂-c₄-alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und C₂-C₈-Diolen vom Typ

-c₂-c₈-Alkylen-O-c₆-c₁₈-Arylen-O-c₂-c₈-Alkylen- Sequenzen;

durch Brückenglieder -NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH- und -NH-CHR₂-NH- sowie gegebenenfalls -NH-CHR₂-O-CHR₂-NH- zu 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind,

wobei in den Polytriazinethern das Molverhältnis der Substituenten R₃ : R₄ = 20 : 1 bis 1 : 20 beträgt,

der Anteil der Verknüpfungen der Triazinsegmente durch Brückenglieder -NH-CHR₃-O-R₄-O-CHR₃-NH- 5 bis 95 Mol% beträgt,

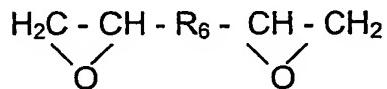
und wobei die Aminoplast-Formmassen bis zu 75 Masse% Füllstoffe und/oder Adsorbermaterialien, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, bis zu 20 Masse% Diole vom Typ HO - R₄ - OH sowie bis zu 5 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber, Härter und/oder Hilfsstoffe, enthalten können,

in kontinuierlichen Knetern bei Massetemperaturen von 105 bis 260°C und Verweilzeiten von 2 bis 12 min aufgeschmolzen werden und unter Aushärtung der Polytriazinether nach üblichen Verarbeitungsverfahren für thermoplastische Polymere

und die Erzeugnisse gegebenenfalls zur vollständigen Aushärtung einer thermischen Nachbehandlung bei Temperaturen von 180 bis 280°C und Verweilzeiten von 20 bis 120 min unterzogen werden.

Die bei dem Verfahren zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen verwendeten Aminoplast-Formmassen können in Form von zylindrischen, linsenförmigen, pastillenförmigen oder kugelförmigen Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 0,5 bis 8 mm eingesetzt werden.

Die in den Aminoplast-Formmassen enthaltenen Mischungen aus schmelzbaren 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern lassen sich durch Veretherung von methylolierten Aminotriazinen mit C₁-C₄-Alkoholen, partielle Umetherung der Aminotriazinether mit Diolen vom Typ H-O-R₄-O-H und/oder partielle Umsetzung mit Bisepoxiden vom Typ



wobei

R₄ = C₂-C₁₈-Alkylen, -[CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂]_n-, -[CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)]_n-

,

-[-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂]_n-

-[(CH₂)₂₋₈-O-CO-c₆-c₁₂-Aryl-CO-O-(CH₂)₂₋₈-]_n-,

-[(CH₂)₂₋₈-O-CO-c₆-c₁₂-Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈-]_n-,

n = 1 bis 200,

Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen oder Polyethersequenzen,

Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins,

Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und Diolen,

und R₆ = -CH₂-O-c₂-c₁₂-Alkylen-O-CH₂-, -CH₂-O-c₆-c₁₄-Arylen-O-CH₂-,

bedeuten, und nachfolgendes Schmelzekneten der Aminotriazinether herstellen.

Neben Diolen können als mehrwertige Alkohole auch drei- und/oder vierwertige Alkohole eingesetzt werden.

Bevorzugt werden bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Aminoplasterzeugnisse Aminoplast-Formmassen eingesetzt, bei denen die darin enthaltenen Polytriazinether 30- bis 300-Kern-Polytriazinether sind.

Mit besonderem Vorteil werden bei der Herstellung von Aminoplasterzeugnissen verbesserter Flexibilität Aminoplast-Formmassen eingesetzt, bei denen die darin enthaltenen Polytriazinether Polytriazinether mit $R_2 = H$ sind.

Bevorzugt sind die bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Aminoplasterzeugnisse in den eingesetzten Aminoplast-Formmassen enthaltenen Härter schwache Säuren vom Typ

- blockierte Sulfonsäuren,
- aliphatische C₄-C₁₈-Carbonsäuren,
- Alkalosalze oder Ammoniumsalze der Phosphorsäure,
- C₁-C₁₂-Alkylester oder C₂-C₈-Hydroxyalkylester von C₆-C₁₄-aromatischen Carbonsäuren oder anorganischen Säuren,
- Salze von Melamin oder Guanaminen mit C₁-C₁₈-aliphatischen Carbonsäuren,
- Anhydride, Halbester oder Halbamide von C₄-C₂₀-Dicarbonsäuren,
- Halbester oder Halbamide von Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren vom Typ C₂-C₂₀-Olefine und/oder C₈-C₂₀-Vinylaromaten, und/oder
- Salze von C₁-C₁₂-Alkylaminen bzw. Alkanolaminen mit C₁-C₁₈-aliphatischen, C₆-C₁₄-aromatischen oder alkylaromatischen Carbonsäuren sowie anorganischen Säuren vom Typ Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure.

Die in den eingesetzten Aminoplast-Formmassen als Härter enthaltenen schwachen Säuren können bei der Rezepturierung der Aminoplast-Formmassen und/oder nach dem Aufschmelzen der Aminoplast-Formmassen vor der Ausformung zum Halbzeug bzw. Formstoff zugesetzt werden.

Beispiele für blockierte Sulfonsäuren als Härter bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Aminoplasterzeugnisse sind Benzilmonoxim-tosylat, α -Cyclohexylsulfonyl-oxyimi-no-phenylessigsäureethylester, Acetonoxim-p-benzoylbenzolsulfonat, α -(4-Nitro-benzol-sulfonyloxyimino)benzylcyanid, 2-Nitrobenzylsulfonat und 2-Methylsulfonyloxyimino-4-phenyl-but-3-ennitril.

Beispiele für aliphatische C₄-C₁₈-Carbonsäuren als Härter bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Aminoplasterzeugnisse sind Buttersäure, Capronsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure.

Beispiele für Alkalosalze oder Ammoniumsalze der Phosphorsäure als Härter, die bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Aminoplasterzeugnisse in den eingesetzten Aminoplast-Formmassen enthalten sind, sind Ammoniumhydrogenphosphat, Natriumpolyphosphat und Kaliumhydrogenphosphat.

Beispiele für C₁-C₁₂-Alkylester oder C₂-C₈-Hydroxyalkylester von C₆-C₁₄-aromatischen Carbonsäuren oder anorganischen Säuren als Härter bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Aminoplasterzeugnisse sind Dibutylphthalat, Phthalsäurediglycolester und/oder Trimellithsäureglycolester.

Beispiele für Salze von Melamin oder Guanaminen mit C₁-C₁₈-aliphatischen Carbonsäuren als Härter bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Aminoplasterzeugnisse sind Melaminformiat, Melamincitrat und/oder Acetoguanaminbutyrat.

Beispiele für Anhydride, Halbester oder Halbamide von C₄-C₂₀-Dicarbonsäuren als Härter bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Aminoplasterzeugnisse sind Maleinsäureanhydrid, Mono-C₁-C₁₈-alkylmaleate wie Maleinsäuremonobutylester, Maleinsäuremonoethylhexylester oder Monostearylmaleat oder Maleinsäuremono-

C₁-C₁₈-alkylamide wie Maleinsäuremonoethylamid, Maleinsäuremonoocetylamin oder Maleinsäuremonostearylamin.

Beispiele für Halbester oder Halbamide von Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren vom Typ C₂-C₂₀-Olefine und/oder C₈-C₂₀-Vinylaromaten als Härter bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Aminoplasterzeugnisse sind Halbester oder Halbamide von Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und C₃-C₈- α -Olefinen vom Typ Isobuten, Diisobuten und/oder 4-Methylpenten und/oder Styren mit einem Molverhältnis Maleinsäureanhydrid/C₃-C₈- α -Olefin bzw. Styren bzw. entsprechender Monomermischungen von 1 : 1 bis 1 : 5.

Beispiele für Salze von C₁-C₁₂-Alkylaminen bzw. Alkanolaminen mit C₁-C₁₈-aliphatischen, C₆-C₁₄-aromatischen oder alkylaromatischen Carbonsäuren sowie anorganischen Säuren vom Typ Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure als Härter bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Aminoplasterzeugnisse sind Ethanolammoniumchlorid, Triethylammoniummaleat, Diethanolammoniumphosphat und/oder Isopropylammonium-p-toluolsulfonat.

Beispiele für geeignete Hilfsstoffe, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen eingesetzt werden können, sind Verarbeitungshilfsmittel wie Calciumstearat, Magnesiumstearat und/oder Wachse.

Für die Herstellung von Aminoplasterzeugnissen, die Füllstoffe, Adsorbermaterialien, weitere reaktive Polymere, Diole, Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe enthalten, können Formmassen eingesetzt werden, in denen diese Komponenten bereits enthalten sind, oder die Komponenten werden bei der Verarbeitung der Aminoplast-Formmassen zu Aminoplasterzeugnissen zugesetzt.

Für das Aufschmelzen der Aminoplast-Formmassen bei der Herstellung der Aminoplasterzeugnisse sind als kontinuierliche Kneter Extruder mit

Kurzkompressionsschnecken oder Dreizonenschnecken mit L/D = 20-40 geeignet. Bevorzugt werden 5-Zonen-Schnecken mit Einzugszone, Kompressionszone, Scherzone, Dekompressionszone und Homogenisierungszone. Schnecken mit Schnittiefen von 1 : 2,5 bis 1 : 3,5 sind bevorzugt geeignet. Besonders günstig ist die Zwischenschaltung von statischen Mischern oder Schmelzepumpen zwischen Zylinder und Düse.

Günstige Massetemperaturen für die aufgeschmolzenen Aminoplast-Formmassen bei der Verarbeitung nach der Glättwerktechnologie zu Aminoplasterzeugnissen in Form von Platten oder Beschichtungen oder bei der Herstellung von Platten, Profilen oder Rohren durch Austrag aus einer Profildüse liegen im Bereich von 140 bis 220°C.

Bei der Herstellung von geschäumtem Plattenmaterial als Aminoplasterzeugnis durch Austrag über eine Breitschlitzdüse können Aminoplast-Formmassen eingesetzt werden, die gasabspaltende Treibmittel wie Natriumhydrogencarbonat, Azodicarbonamid, Zitronensäure/Bicarbonat-Treibrsysteme und/oder Cyanursäuretrihydrazid enthalten, oder in die Schmelze werden vor dem Austrag leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Isopentan, Propan und/oder Isobutan, oder Gase wie Stickstoff, Argon und/oder Kohlendioxid dosiert. Günstige Düsentemperaturen für den Austrag der Treibmittel-enthaltenden Schmelze sind 135 bis 185°C. Bevorzugte Schaumdichten der geschäumten Aminoplasterzeugnisse liegen im Bereich von 10 bis 500 kg/m².

Für die Extrusionsbeschichtung von Metallrohren sind Massetemperaturen der Schmelzen aus Aminoplast-Formmassen von 145°C bis 210°C und eine Vorwärmung des Rohrmaterials auf 120 bis 160°C erforderlich.

Vorzugsweise werden bei der Herstellung von Aminoplast-Spritzgusserzeugnissen Spritzgussmaschinen mit Spritzeinheiten eingesetzt, die Dreizonenschnecken mit einer Schneckenlänge von 18 bis 24 D besitzen. Die Einspritzgeschwindigkeit bei der Herstellung der durch Spritzgiessen erzeugten Formteilerzeugnisse soll

möglichst hoch eingestellt werden, um Einfallstellen und schlechte Bindenähte auszuschliessen. Bevorzugte Schmelzetemperaturen liegen im Bereich von 170 bis 260°C

Bei der Herstellung von Fasererzeugnissen aus Aminoplasten werden zur gleichmässigen Schmelzedosierung der im Plastifizierextruder aufgeschmolzenen Formmassen über den Schmelzeverteiler zum Kapillarwerkzeug bevorzugt Diphenyl-beheizte Schmelzepumpen für die auf 170-250°C erhitzten Schmelzen eingesetzt.

Die Herstellung von Filamentgarnen als Aminoplasterzeugnisse kann in Kurzspinnanlagen durch Abzug der Fäden mit Hilfe schnelllaufender Galetten mit Fadenabzugsgeschwindigkeiten auf 60 bis 450 m/min und Weiterverarbeitung in Nachfolgeeinrichtungen aus Härtungskammer, Reckeinrichtung und Wickler erfolgen.

Fasern oder Vliese als Aminoplasterzeugnisse können ebenfalls nach dem Melt-Blow-Verfahren durch Applizierung eines hoherhitzten Luftstroms um die Kapillardüsenöffnungen bei der Extrusion der Fäden aus dem Kapillarwerkzeug in den Blasschacht hergestellt werden. Der Luftstrom verstreckt den geschmolzenen Faden unter gleichzeitiger Zerteilung in viele Einzelfäserchen mit Faserdurchmessern von 0,5 bis 12 µm. Eine Weiterverarbeitung der auf dem Siebtransportband abgelegten Fasern zu Vliesen kann durch Applikation von Thermobondier- oder Vernadelungsprozessen zur Erzielung der erforderlichen Festigkeit und Dimensionsstabilität erfolgen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen erfolgt die Herstellung von Faserfibriden aus den Aminoplastformmassen bevorzugt durch

- Eintrag der Schmelze über Eintragsdüsen bei Schmelzetemperaturen von 160 bis 220°C in eine Scherfeldkammer, die auf 150 bis 210°C erhitzte hochsiedende organische Dispergiermittel, bevorzugt Paraffinöl oder

Motorenöl, enthält, wobei in die Scherfeldkammer saure Gase, bevorzugt Chlorwasserstoff oder Schwefeldioxid, eingeleitet werden, und wobei der aus der Eintragsdüse austretende Schmelzestrang durch das vom Rotor verwirbelte Öl unter Faserbildung verstreckt und zerteilt wird,

- Überführung der Dispersion der gebildeten Faserfibre in organischen Dispergiermitteln in einen Siebabscheider unter gleichzeitiger Extraktion der hochsiedenden Dispergiermittel mit niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen, bevorzugt Hexan oder Heptan,
- Austrag des Faserfibrill-Kurzfaserlieses und gegebenenfalls thermische Nachvernetzung des Kurzfaserlieses bei Temperaturen von 190 bis 240°C und Verweilzeiten von 40 bis 120 min erfolgt.

Aminoplasterzeugnisse in Form von rotationssymmetrischen Bauteilen nach dem Wickelverfahren, in Form komplexer Bauteile nach der Rundflechttechnik oder von Profilen nach der Pultrusionstechnik lassen sich durch Tränkung der Faserrohlinge in Form von Rohren, Fittings, Behältern oder Profilen mit der Schmelze der Aminoplast-Formmasse herstellen.

Die Härte und Flexibilität der hergestellten Erzeugnisse wird durch den Gehalt der Brückenglieder zwischen den Triazinsegmenten, Art und Molmasse des Substituenten R_4 in den Brückengliedern, den Anteil linearer Verknüpfungen zwischen den Triazinsegmenten sowie weiterhin durch den Anteil von längerkettigen Substituenten an den Triazinsegmenten bestimmt, die aus der Umsetzung mit C_5-C_{18} -Alkoholen resultieren. Je höher der Anteil und die Molmasse der Brückenglieder, der Anteil der linearen Triazinsegment-Verknüpfungen und der Anteil an längerkettigen Substituenten, um so höher ist die Flexibilität der hergestellten Aminoplasterzeugnisse.

Die Aminoplasterzeugnisse verbesserter Flexibilität werden bevorzugt für Anwendungen mit hohen Anforderungen an Flammfestigkeit und Wärmebeständigkeit im Bauwesen, Maschinenbau und Fahrzeugindustrie,

insbesondere in Form von Schaumplatten als Isolationsbauteile, in Form von Platten als Verkleidungselemente, in Form von Rohren und Hohlprofilen in der Lüftungstechnik, in Form von Spritzgussteilen als Funktionsteile sowie in Form von Fasern insbesondere zur Herstellung von Elektroisolationspapieren, Feuerschutzkleidung, Kleidung für hohe Arbeitstemperaturen, Brandschutzdecken, Filtervliesen, Filzen für Papiermaschinen sowie Fahrzeug- bzw. Maschinen-Isolationsabdeckungen, sowie in Form komplexer Bauteile, Behälter oder Profile nach dem Wickel-, Flecht- oder Pultrusionsverfahren eingesetzt.

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele erläutert :

Beispiel 1

1.1 Herstellung des veretherten Aminotriazin-Aldehyd-Vorkondensats

Zur Herstellung des Vorkondensats werden in einen 50 l - Rührreaktor, 5,05 kg Melamin, 4,2 kg Paraformaldehyd, 21 g p-Toluolsulfonsäure und 17,9 kg Methanol dosiert. Innerhalb 15 min wird auf 90°C erwärmt und bis zum Erreichen einer klaren Lösung bei dieser Temperatur weiter gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird mit 20% methanolischer KOH auf einen pH von 8,7 eingestellt. Nachfolgend wird die Lösung in einem zweistufigen Verdampfungsschritt bis zu einem Restlösungsmittegehalt von 10 Masse% eingeengt.

1.2 Herstellung der Aminoplast-Formmasse

Für die Herstellung der Aminoplast-Formmasse wird als verethertes Vorkondensat 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin nach 1.1 und als Diolkomponente Bis(hydroxy-ethyl)terephthalat eingesetzt.

Die Umetherung und weitere Kondensation zum Polytriazinether wird diskontinuierlich im Messkneter (Fa. Haake Polylabsystem 540p) durchgeführt.

Nach Vorheizen auf 170°C werden in die Knetkammer 32,5 g Bis(hydroxyethyl)terephthalat und 39,5 g 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin dosiert und bei einer Drehzahl von 50 min⁻¹ geknetet, bis nach einer Reaktionszeit von 6 min ein Drehmoment von 3 Nm erreicht ist. Das während der Compoundierung freiwerdende Methanol wird durch Vakuum aus der Knetkammer entfernt. Der Polytriazinether wird nach Abkühlen entnommen und in einer Universal-Mühle 100 UPZ/II (Alpine Hosokawa) mit Schlagscheibe und 2 mm Sieb gemahlen.

Der durch HPLC im Reaktionsprodukt ermittelte Gehalt an nicht umgesetztem Bis(hydroxyethyl)terephthalat beträgt 19 Masse%. Die Viscosität der Aminoplast-Formmasse bei 140°C beträgt 300 Pa.s .

1.3 Herstellung von Prepregs und 3D-Profil-Laminaten

Die Herstellung der Prepregs erfolgt über eine Bepulverung von Cellulosevliesen (120g/m², Lenzing AG, Österreich) mit dem fein vermahlenen Polytriazinether nach 1.2 (mittlerer Partikeldurchmesser 0,1 mm) mit anschliessender Aufschmelzung des Pulvers im Infrarotstrahlerfeld bei ca. 150°C. Die so hergestellten Prepregs besitzen einen Harzauftrag von ca. 50%.

Die Prepregs werden auf eine Größe von 30x20 cm zugeschnitten. Zur Herstellung eines Formteils mit gebogenen Kanten im Sinne eines U-Profiles werden 3 Prepregs plus ein unbehandeltes Cellulosevlies als Oberseite übereinander in eine auf 150°C vorgeheizte Pressform (30x20cm) gelegt und die Presse langsam zugefahren, wobei sich die Prepregs auf Grund des noch nicht ausgehärteten Harzes leicht verformen lassen. Unter einem Druck von 150 bar wird die Temperatur auf 180°C erhöht und 15 min gepresst. Das fertige Werkstück wird entnommen, langsam abgekühlt und der durch austretendes Harz an der Tauchkante des Presswerkzeuges entstandene Grat abgeschliffen.

Aus dem Werkstück herausgefräste Probekörper besitzen im Biegeversuch ein E-Modul von 5,6 GPa, eine Dehnung bei Maximalkraft von 3,2% und eine Schlagzähigkeit von 12,5 kJ/m².

Beispiel 2

Für die Herstellung des Polytriazinethers wird als verethertes Vorkondensat eine Mischung aus 75 Masse% 2,4,6-Tris-Ethoxymethylamino-1,3,5-triazin und 25 Masse% eines Triazinmethylethers, der aus einem Vorkondensat aus Butyroguanamin/Melamin 1 : 5 als Aminotriazinkomponente und Butyraldehyd/Formaldehyd 1:8 als Aldehydkomponente bei einem Aldehyd/Aminotriazin - Verhältnis 3 : 1 hergestellt wurde, eingesetzt. Die Diolkomponente bildet eine Mischung aus 50 Masse% Butandiol und 50 Masse% eines Polypropylenglycols mit einer Molmasse von 500.

Die Umetherung und weitere Kondensation zum Polytriazinether wird diskontinuierlich im Messkneten (Fa. Haake Polylabssystem 540p) durchgeführt. Nach Vorheizen auf 175°C werden in die Knetkammer 45 g der Triazinethermischung und 35 g der Mischung der Diolkomponenten dosiert und bei einer Drehzahl von 50 min⁻¹ 12 min geknetet. Die während der Compoundierung freiwerdende Alkoholmischung wird durch Vakuum aus der Knetkammer entfernt. Nach 10 min werden 5 Masse% Na-Montmorillonit (Südchemie AG) sowie 5 Masse%, jeweils bezogen auf die Aminotriazinmischung, Polyamid D1466 (Ems-Chemie) zugegeben und weitere 5 min geknetet. Die Aminoplast-Formmasse wird nach Abkühlen entnommen und in einer Universal-Mühle 100 UPZ/II (Alpine Hosokawa) mit Schlagscheibe und 2 mm Sieb gemahlen.

Beispiel 3

Für die Herstellung des Polytriazinethers wird als verethertes Vorkondensat eine Mischung aus 20 Masse% 2,4-Bis-methoxymethylamino-6-methyl-1,3,5-triazin und

80 Masse% 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin und als Diol ein Oligoethylenglycolether auf Basis Pentaerythrit (Simulsol PTKE, Seppic S.A., Frankreich) eingesetzt.

In einem Laborextruder GL 27 D44 (Leistritz) mit Vacuumgasung, Temperaturprofil 130°C/150°C/190°C/230°C/230°C/230°C/230°C/230°C/230°C/100°C/100°C werden in den Einzugstrichter mit 1,38 kg/h die Mischung des vererherten Vorkondensats und mittels Seitenstromdosierung in die Einzugszone mit 1,12 kg/h das Diol auf Basis Pentaerythrit gravimetrisch dosiert. In die Zone 8 des Extruders wird über eine Seitenstromdosierung mit 0,1 kg/h ein mit Bernsteinsäure oberflächlich benetzter Natriummontmorillonit (Südchemie, Moosburg Deutschland) zudosiert. Die Extrusion findet bei einem bei einer durchschnittlichen Verweilzeit von 3 bis 4 min statt. Die Extruderdrehzahl beträgt 150 min⁻¹. Der aus dem Extruder austretende Strang des gefüllten Polytriazinethers wird in einem Granulator geschnitten.

Die Aminoplast-Formmasse zeichnet sich durch eine niedrige Viskosität bei 150°C von ca. 100-200 Pas aus.

Beispiele 4 bis 15

Versuchsdurchführung wie Beispiel 1.2, als Diole werden Simulsol BPLE (Oligoethylen-glycolether von Bisphenol A, Seppic S.A., Paris), Simulsol PTKE (Oligoethylenglycolether von Pentaerythrit, Seppic S.A., Paris), PEG 1000 (Polyethylenglycol, Molmasse rd. 1000, BASF), 1,6 Hexandiol, 1,12 Dodecandiol, PTHF 250 (Polytetrahydrofuran Molmasse 250, BASF Schwarzheide) und 1,3-Bis(hydroxybutyl)tetramethyldisiloxan eingesetzt:

Beispiel Nr.	Diol	Masse % in Mischg .	Temp . [°C]	Reaktionszeit [min] bis 3 Nm	Viskosität [Pa s]/140°C (DMA-Werte)	Restdiolgehalt (HPLC) [Gew.%]
4	Simulsol BPLE	24,1	170	14	300	15 %
5	Simulsol BPLE	24,1	200	~ 5 - 7	800	14 %
6	Simulsol PTKE	24,1	170	13	700	15 %
7	Simulsol PTKE	24,1	200	~ 6 - 8	1000	12 %
8	PEG 1000	39,4	170	15	1200	20 %
9	PEG 1000	39,4	200	~ 6 - 7	1400	17 %
10	1,6-Hexandiol	21,1	170	17	1000	10 %
11	1,6-Hexandiol	7,1	170	14	400	4 %
12	1,12-Dodecandiol	29,1	130 *)	~ 30	400	15 %
13	1,12-Dodecandiol	29,1	120 *)	~ 40	800	12 %
14	PTHF 250	32,8	120 *)	~ 40	1200	20 %
15	1,3-Bis(hydroxybutyl)tetramethyl disiloxan	29,5	170	~ 11	300	17 %

* Bei den Beispielen 12 bis 14 wurden 0,1 Masse%, bezogen auf die Summe der Mischungskomponenten, p-Toluolsulfonsäure als Hilfsstoff zugesetzt.

Bei der Umesterung und Kondensation im Kneter werden 38 bis 59 Masse% des eingesetzten Diols an den Polytriazinether gebunden.

Der Polytriazinether in Beispiel 5 ergibt bei der Molmassenbestimmung (GPC) $M_n=1800$ und $M_w=22700$. Der Rest -OCH₃-Gehalt (GC) des Polytriazinethers beträgt 14,5 Masse%, die Viscosität bei 140°C 800 Pa.s

Beispiel 16

Für die Herstellung des Polytriazinethers wird als verethertes Vorkondensat 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin nach Beispiel 1 und als Diol der Ethylenglycol-Diether von Bisphenol A (Simulsol BPLE, Seppic S.A., Frankreich) eingesetzt.

Die Umetherung und weitere Kondensation zum Polytriazinether findet bei 200°C im Laborextruder GL 27 D44 mit Vacuumgasung (Leistritz) bei einem Temperaturprofil von 100°C/130°C/130°C/200°C/200°C/200°C/200°C/200°C/200°C/100°C/100°C und einer durchschnittlichen Verweilzeit von 2 bis 3 min statt. Die Extruderdrehzahl beträgt 150 min⁻¹. In die Einzugszone des Extruders werden 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin mit 1,38 kg/h und der Ethylenglycol-Diether von Bisphenol A mit 1,13 kg/h mittels Seitenstromdosierung gravimetrisch dosiert. Der aus dem Extruder austretende Strang des Polytriazinethers wird in einem Granulator geschnitten.

Der resultierende Aminoplast-Formmasse besitzt eine Viscosität bei 140°C von 250 Pa.s und einen durch HPLC ermittelten Gehalt an nicht umgesetztem Diol von 15 Masse%.

Beispiele 17 bis 30

Versuchsdurchführung wie Beispiel 16, als Diole werden DGT (Bis(hydroxyethyl)tere-phthalat), Simulsol BPLE (Oligoethylenglycolether von Bisphenol A, Seppic S.A., Paris), Simulsol PTKE (Oligoethylenglycolether von Pentaerythrit, Seppic S.A., Paris), PEG 1000 (Polyethylenglycol, Molmasse rd. 1000, BASF), 1,6 Hexandiol, 1,12 Dodecandiol, PTHF 250 (Polytetrahydrofuran

Molmasse 250, BASF Schwarzheide) und 1,3-Bis(hydroxybutyl)-tetramethyldisiloxan eingesetzt.

Die Temperaturen in den Zylinderschüssen bei der Umesterung und Kondensation im Leistritzextruder betrugen:

Beispiel 17

1.Zyl.	2.Zyl.	3.Zyl.	4.Zyl.	5.Zyl.	6.Zyl.	7.Zyl.	8.Zyl.	9.Zyl.	10.Zyl	Düse
100°C	130°C	130°C	200°C	200°C	200°C	200°C	200°C	200°C	100°C	100°C

Beispiele 18 bis 20

1.Zyl.	2.Zyl.	3.Zyl.	4.Zyl.	5.Zyl.	6.Zyl.	7.Zyl.	8.Zyl.	9.Zyl.	10.Zyl	Düse
130°C	150°C	190°C	230°C	230°C	230°C	230°C	230°C	230°C	100°C	100°C

Beispiele 21 und 22

1.Zyl.	2.Zyl.	3.Zyl.	4.Zyl.	5.Zyl.	6.Zyl.	7.Zyl.	8.Zyl.	9.Zyl.	10.Zyl	Düse
130°C	150°C	190°C	230°C	230°C	230°C	230°C	230°C	230°C	100°C	100°C

Beispiele 23 und 24

1.Zyl.	2.Zyl.	3.Zyl.	4.Zyl.	5.Zyl.	6.Zyl.	7.Zyl.	8.Zyl.	9.Zyl.	10.Zyl	Düse
130°C	150°C	190°C	240°C	240°C	240°C	240°C	240°C	240°C	100°C	100°C

Beispiele 25 und 26

1.Zyl.	2.Zyl.	3.Zyl.	4.Zyl.	5.Zyl.	6.Zyl.	7.Zyl.	8.Zyl.	9.Zyl.	10.Zyl	Düse
100°C	110°C	130°C	150°C	170°C	170°C	170°C	170°C	170°C	100°C	100°C

Beispiele 27 und 28

1.Zyl.	2.Zyl.	3.Zyl.	4.Zyl.	5.Zyl.	6.Zyl.	7.Zyl.	8.Zyl.	9.Zyl.	10.Zyl	Düse
100°C	120°C	150°C	170°C	190°C	190°C	190°C	190°C	190°C	100°C	100°C

Beispiel 29

1.Zyl.	2.Zyl.	3.Zyl.	4.Zyl.	5.Zyl.	6.Zyl.	7.Zyl.	8.Zyl.	9.Zyl.	10.Zyl	Düse
100°C	130°C	160°C	180°C	200°C	200°C	200°C	200°C	200°C	100°C	100°C

Beispiel 30

1.Zyl.	2.Zyl.	3.Zyl.	4.Zyl.	5.Zyl.	6.Zyl.	7.Zyl.	8.Zyl.	9.Zyl.	10.Zyl.	Düse
100°C	120°C	130°C	160°C	160°C	160°C	160°C	160°C	160°C	100°C	100°C

Bei-spiel Nr.	Diol	Triazin-ether Masse% in Mischg.	Diol Masse % in Mischg.	Massen durch-satz [kg/h]	Dreh-zahl [min ⁻¹]	Viskosität [Pa s] / 140°C	Restdiolge-halt in Mischg. (HPLC) Masse%
17	DGT	54,8	45,2	5	250	200	18 %
18	Simulsol BPLE	48,6	51,4	2,5	150	1000	20 %
19	Simulsol BPLE	75,9	24,1	5	250	500	12 %
20	Simulsol BPLE	75,9	24,1	2,5	150	700	10 %
21	Simulsol PTKE	75,9	24,1	5	250	800	8 %
22	Simulsol PTKE	75,9	24,1	2,5	150	1000	6 %
23	PEG 1000	60,6	39,4	5	250	900	16 %
24	PEG 1000	60,6	39,4	2,5	150	1100	14 %
25	1,6-Hexandiol	78,9	21,1	5	250	700	13 %
26	1,6-Hexandiol	92,9	7,1	2,5	150	800	3 %
27	1,12-Dodecandiol	70,9	29,1	2,5	150	900	12 %
28	1,12-Dodecandiol	70,9	29,1	5	250	600	14 %
29	PTHF 250	67,2	32,8	5	250	1200	17 %
30	1,3-Bis(hydroxybutyl) tetramethyldisiloxan	70,5	29,5	2,5	150	700	13 %

Bei der Umesterung und Kondensation im Extruder werden 38 bis 67 Masse% des eingesetzten Diols an den Polytriazinether gebunden.

Der Polytriazinether in Beispiel 17 ergibt bei der Molmassenbestimmung (GPC) $M_n=1600$ und $M_w=18500$. Der Rest -OCH₃-Gehalt (GC) des Polytriazinethers beträgt 14,3 Masse%, die Viscosität bei 140°C 200 Pa.s .

Der Polytriazinether in Beispiel 23 ergibt bei der Molmassenbestimmung (GPC) $M_n=2900$ und $M_w=145000$. Der Rest -OCH₃-Gehalt (GC) des Polytriazinethers beträgt 11,2 Masse%, die Viscosität bei 140°C 900 Pa.s .

Beispiel 31

Für die Herstellung der Aminoplast-Formmasse wird ein Vorkondensat mit 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin als Hauptkomponente (Gehalt an -NH-CH₂-Gruppen 1,56 mol/mol Triazin, Gehalt an -OCH₃-Gruppen 1,95 mol/mol Triazin) und als Bisepoxyverbindung Bisphenol-A-diglycidether (Molmasse 340) eingesetzt.

Die Umsetzung mit der Bisepoxyverbindung und weitere Kondensation zum Polytriazinether wird diskontinuierlich im Messknetter (Fa. Haake Polylab system 540p) durchgeführt. Nach Vorheizen auf 170°C werden in die Knetkammer 59 g des Vorkondensats mit 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin als Hauptkomponente dosiert und nach Aufschmelzen des Vorkondensats 13 g Bisphenol-A-diglycidether zudosiert (Verhältnis -NH-CH₂-Gruppen Triazinether / Epoxygruppen Bisepoxyverbindung 5 : 1) und bei einer Drehzahl von 30 min⁻¹ geknetet, bis ein Drehmoment von 3 Nm erreicht ist. Das während der Compoundierung freiwerdende Methanol wird durch Vakuum aus der Knetkammer entfernt. Der Polytriazinether wird nach Abkühlen entnommen und in einer Universal-Mühle 100 UPZ/II (Alpine Hosokawa) mit Schlagscheibe und 2 mm Sieb gemahlen.

Die Viscosität der Aminoplast-Formmasse bei 140°C beträgt 420 Pa.s .

Beispiel 32 Herstellung von Verbundkunststoffen

32.1 Herstellung der Formmasse aus Polytriazinethern

Für die Herstellung des Polytriazinethers wird als verethertes Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin und als Diol der Ethylenglycol-Diether von Bisphenol A (Simulsol BPLE, Seppic S.A., Frankreich) eingesetzt.

Die Umetherung und weitere Kondensation zum Polytriazinether findet bei 200°C im Laborextruder GL 27 D44 mit Vacuumgasung (Leistritz) bei einem Temperaturprofil von 100°C/130°C/130°C/200°C/200°C/200°C/200°C/200°C/100°C/100°C und einer durchschnittlichen Verweilzeit von 2 bis 3 min statt. Die Extruderdrehzahl beträgt 150 min⁻¹. In die Einzugszone des Extruders werden 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin mit 1,38 kg/h und der Ethylenglycol-Diether von Bisphenol A mit 1,13 kg/h mittels Seitenstromdosierung gravimetrisch dosiert. Der aus dem Extruder austretende Strang des Polytriazinethers wird in einem Granulator geschnitten.

Die durch GPC ermittelte Molmasse des Polytriazinethers beträgt 1800. Der Gehalt an nichtumgesetztem Simulsol BPLE nach HPLC-Analyse (Lösung in THF, UV-Detektion mit externem Standard) beträgt 14 Masse%. Der Anteil der -OCH₃- Gruppen im Polytriazinether (Ermittlung durch GC-Analyse nach Spaltung des Polytriazinethers mit Mineralsäure) beträgt 14,5 Masse%. Die Viscosität bei 140°C liegt bei 800 Pa.s.

32.2 Herstellung von Prepregs und 3D-Profil-Laminaten

Die Herstellung der Prepregs erfolgt über eine Bepulverung von Cellulosevliesen (120g/m², Lenzing AG, Österreich) mit dem fein vermahlenen Polytriazinether nach 1.1 (mittlerer Partikeldurchmesser 0,1 mm) mit anschliessender Aufschmelzung des Pulvers im Infrarotstrahlerfeld bei ca. 150°C. Die so hergestellten Prepregs besitzen einen Harzauftrag von ca. 50%.

Die Prepregs werden auf eine Größe von 30x20 cm zugeschnitten. Zur Herstellung eines Formteils mit gebogenen Kanten im Sinne eines U-Profil wird 3 Prepregs plus ein unbehandeltes Cellulosevlies als Oberseite übereinander in eine auf 150°C vorgeheizte Pressform (30x20cm) gelegt und die Presse langsam zugefahren, wobei sich die Prepregs auf Grund des noch nicht ausgehärteten Harzes leicht verformen lassen. Unter einem Druck von 150 bar wird die Temperatur auf 180°C erhöht und 15 min gepresst. Das fertige Werkstück wird entnommen, langsam abgekühlt und der durch austretendes Harz an der Tauchkante des Presswerkzeuges entstandene Grat abgeschliffen.

Aus dem Werkstück herausgefräste Probekörper besitzen im Biegeversuch ein E-Modul von 5,6 GPa, eine Dehnung bei Maximalkraft von 3,2% und eine Schlagzähigkeit von 12,5 kJ/m².

Der Restgehalt an freiem Simulso! BPLE im Werkstück (8 Std. Extraktion gemahlener Proben mit Dioxan, HPLC-Analyse) liegt bei 0,3 Masse%. Der Anteil der -OCH₃- Gruppen im vernetzten Polytriazinether (Ermittlung durch GC-Analyse nach Spaltung des Poly-triazinethers mit Mineralsäure) beträgt 2,7 Masse%.

Beispiel 33 Herstellung von Aminoplast-Glasfaserverbunden

33.1 Herstellung der Aminoplast-Formmasse

Für die Herstellung des Polytriazinethers wird als verethertes Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin und als Diol Bis(hydroxy-ethyl)terephthalat eingesetzt.

Die Umetherung und weitere Kondensation zum Polytriazinether wird diskontinuierlich im Messkneter (Fa. Haake Polylabssystem 540p) durchgeführt. Nach Vorheizen auf 170°C werden in die Knetkammer 32,5 g Bis(hydroxyethyl)terephthalat und 39,5 g 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-

triazin dosiert und bei einer Drehzahl von 50 min^{-1} 10 min geknetet. Das während der Compoundierung freiwerdende Methanol wird durch Vakuum aus der Knetkammer entfernt. Nach 10 min werden 5 Masse% Na-Montmorillonit (Südchemie AG) sowie 5 Masse%, jeweils bezogen auf 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin, Polyamid D1466 (Ems-Chemie) zugegeben und weitere 5 min geknetet. Der Polytriazinether wird nach Abkühlen entnommen und in einer Universal-Mühle 100 UPZ/ II (Alpine Hosokawa) mit Schlagscheibe und 2 mm Sieb gemahlen.

Die durch GPC ermittelte Molmasse des Polytriazinethers beträgt 1600. Der Gehalt an nichtumgesetztem Bis(hydroxyethyl)terephthalat nach HPLC-Analyse (Lösung in THF, UV-Detektion mit externem Standard) beträgt 18 Masse%. Der Anteil der -OCH₃ - Gruppen im Polytriazinether (Ermittlung durch GC-Analyse nach Spaltung des Polytriazinethers mit Mineralsäure) beträgt 14,3 Masse%. Die Viscosität bei 140°C liegt bei 200 Pa.s.

33.2 Herstellung von mit Endlosglasfasern verstärkten Platten

Zur Herstellung Endlosglasfaser-verstärkter Aminoplast-Platten werden 10 Ansätze des in 2.1 hergestellten Granulats im Laborextruder bei 190°C aufgeschmolzen und über eine Breitschlitzdüse kontinuierlich auf ein mit 0,8 m/min bewegtes Glasfaservlies (105 g/m^2) aufgegeben. Durch die Imprägnierung erhöht sich die Flächenmasse des Glasfaservlieses auf 165 g/m^2 . Das imprägnierte Glasfaservlies wird zusammen mit zwei weiteren auf diese Art behandelten Glasfaservliesen kontinuierlich über eine Heizkammer mit 150°C in eine Doppelbandpresse geführt und bei 180°C mit einem Druck von 20 bar zum Verbund verpresst.

Die mechanische Prüfung von Prüfkörpern, die aus dem Verbund ausgefräst wurden, ergab im Biegeversuch ein E-Modul von 7,3 GPa, eine Dehnung bei Maximalkraft von 3,2%, eine Schlagzähigkeit von $9,5\text{ kJ/m}^2$ sowie eine Wassersorption von 0,08%.

Der Restgehalt an freiem Bis(hydroxyethyl)terephthalat (8 Std. Extraktion gemahlener Proben mit Dioxan, HPLC-Analyse) beträgt 0,5 Masse%. Der Anteil der -OCH₃- Gruppen im vernetzten Polytriazinether (Ermittlung durch GC-Analyse nach Spaltung des Polytriazinethers mit Mineralsäure) beträgt 1,7 Masse%.

Beispiel 34 Herstellung von Rohren

In einen Leistritz-Doppelschnecken-Extruder ZSK 27, L/D=44 mit gleichläufigen Schnecken, Dosiereinrichtung für Fasermaterialien im 4. Zylinder und einer Dekompressionszone für Vacuumgasung, Temperaturprofil 20/120/120/120/120/120/120/140/160°C, werden in die Einzugszone mit 9 kg die Aminoplast-Formmasse entsprechend Beispiel 1, mit 4,5 kg/h Granulat aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (Schmelzindex 18g/10min bei 190°C/2,19 kp, Vinylacetatgehalt 17 Masse%) und mit 0,75 kg/h Wollastonit (Tremin 939, Quarzwerke Österreich) dosiert. Nach Mischung und Homogenisierung der Komponenten werden im 4. Zylinder Cellulosefasern in Form von Kardenband zugeben, indem sie direkt von einer Spule abgewickelt und vom Extruder selbst eingezogen werden. Nach Zerkleinerung der Fasern, intensiver Homogenisierung und Kondensation wird die Mischung in ein Siebdorn-Rohrwerkzeug, welches mehrstufig dielektrisch auf einen Temperaturgradienten von 160-195°C beheizt ist, als rundes Hohlprofil ausgetragen.

Wird die Mischung anstelle durch das Siebdorn-Rohrwerkzeug durch ein Profilwerkzeug 10 x 4 mm ausgetragen, so besitzen aus dem Profil hergestellte Normprüfstäbe im Biegeversuch einen E-Modul von 9,2 GPa und eine Schlagzähigkeit von 12 kJ/m².

Beispiel 35 Herstellung von Spritzgiessformteilen

35.1 Herstellung der Formmasse

In einen Leistritz-Doppelschnecken-Extruder ZSK 27, L/D=44, mit gleichläufigen Schnecken, Seitenstromdosiereinrichtung für pulverförmige Medien im 7. Zylinder und einer Dekompressionszone für Vacumentgasung, Temperaturprofil 20/120/120/120/120/120/120/120/100°C, werden in die Einzugszone mit 7,5 kg/h der Polytriazinether entsprechend Beispiel 1, mit 1,5 kg/h Glasfaserschnitzel (Aminosilanschlüsse, Faserquerschnitt 17 µm, Faserlänge 3mm) und mit 0,5 kg/h handelsüblicher Nitril-Kautschuk dosiert. Über die Seitenstromdosiereinrichtung im 7. Zylinder wird ein Gemisch aus 20 Masse% Zeolith (Molekularsieb 5A, UOP GmbH) und 80 Masse% Kaolin TEC 2 (Quarzwerke, Österreich) mit 1,0 kg/h zugegeben. Nach intensiver Homogenisierung wird die Mischung ausgetragen und granuliert.

35.2 Herstellung von Formteilen mittels Spritzgiess-Technik

Das Granulat nach 4.1 wird mit einer Spritzgiessmaschine zu Verbundplatten verarbeitet. Im Förderteil wird eine Temperatur von 110°C eingestellt. Die Temperatur der Spritzgusskammer liegt bei ca. 150°C, und es wurde ein Spritzdruck von ca. 100 N/cm² eingestellt. Nach einer Verweilzeit von 5 min ist das Werkstück ausgehärtet und kann nach Abkühlung entnommen werden.

Die entstehenden Verbundplatten besitzen kratzfeste Oberflächen und sind wasserdampf- und chemikalienresistent. Ausgefräste Normstäbe haben im Biegeversuch einen E-Modul von 7,8 GPa, eine Schlagzähigkeit von 9,7 kJ/m² und eine Dehnung von 4,1%.

Beispiel 36 Herstellung von fasergefüllten Profilstäben

In einen Leistritz-Doppelschnecken-Extruder ZSK 27, L/D=44 mit gleichläufigen Schnecken, Seitenstromdosiereinrichtung für pulverförmige Medien im 4. Zylinder, einer Dekompressionszone für Vacumentgasung und einem Profilwerkzeug 4 x 10 mm, Temperaturprofil 20/120/120/120/120/120/120/140/160°C, werden in die Einzugszone mit 6,7 kg/h der Polytriazinether nach Beispiel 1, mit 0,7 kg/h

Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer (Styrol:MSA=2:1), mit 1,3 kg/h Cellulosekurzfasern (3 mm), und mit 1,3 kg/h Polyamidkurzfasern (3 mm) dosiert. Über die Seitenstrom-dosiereinrichtung im 4. Zylinder wird mit 1 kg/h ein mit Aminopropyltriethoxsilan modifizierter Na-Montmorillonit zugegeben. Nach intensiver Homogenisierung und Kondensation wird die Mischung in einer Profildüse zu einem Vollprofil geformt und nach Aushärtung durch Temperung konfektioniert.

Aus dem Profil geschnittene Normprüfstäbe ergaben im Biegeversuch einen E-Modul von 10,5 GPa, eine Dehnung von 3,7% und eine Schlagzähigkeit von 13,1 kJ/m².

Beispiel 37 Herstellen einer Verbundplatte mittels Niederdruckverfahren

37.1 Herstellung der Aminoplast-Formmasse

Für die Herstellung des Polytriazinethers wird als verethertes Vorkondensat eine Mischung aus 20 Masse% 2,4-Bis-methoxymethylamino-6-methyl-1,3,5-triazin und 80 Masse% 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin und als Diol ein Oligool auf Basis Pen-taerythrit (Simulsol PTKE, Seppic S.A., Frankreich) eingesetzt.

In einem Laborextruder GL 27 D44 (Leistritz) mit Vacumentgasung, Temperaturprofil

130°C/150°C/190°C/230°C/230°C/230°C/230°C/230°C/230°C/230°C/100°C/100°C

werden in den Einzugstrichter mit 1,38 kg/h die Mischung des veretherten Vorkondensats und mittels Seitenstromdosierung in die Einzugszone mit 1,12 kg/h das Oligool auf Basis Pentaerythrit gravimetrisch dosiert. In die Zone 8 des Extruders wird über eine Seitenstromdosierung mit 0,1 kg/h ein mit Bernsteinsäure oberflächlich benetzter Natriummontmorillonit (Südchemie, Moosburg Deutschland) zudosiert. Die Extrusion findet bei einem bei einer durchschnittlichen Verweilzeit von 3 bis 4 min statt. Die Extruderdrehzahl beträgt 150 min⁻¹. Der aus dem Extruder austretende Strang des gefüllten Polytriazinethers wird in einem

Granulator geschnitten. Die Aminoplast-Formmasse zeichnet sich durch eine niedrige Viskosität bei 150°C von ca. 100-200 Pas aus.

37.2 Herstellen der Verbundplatte

In einem Vorratsbehälter wird die Aminoplast-Formmasse nach 6.1 bei 150°C aufgeschmolzen. In das Werkzeug wird ein Kohlenstoff-Filamentgewebe mit 245 g/m² eingelegt. Das Werkzeug wird auf 150°C temperiert, geschlossen und ein Vakuum von 130 mbar angelegt. Nach Öffnen des Injektionsstutzens fliesst das Harz in das Werkzeug, wobei nach vollständiger Tränkung des Vlieses nach 4 min überschüssiges Harz abgesaugt wird. Nach einer Härtungszeit von 6 min kann die ausgehärtete Platte entnommen werden.

Aus der Platte herausgefräste Probestäbe haben eine Zugfestigkeit von 230 MPa und eine Schlagzähigkeit von 35 kJ/cm².

Beispiel 38 Herstellung von Endlosfasern

Die Aminoplast-Formmasse entsprechend Beispiel 1 wird in einem Laborextruder aufgeschmolzen und auf 120°C erwärmt.

Die Schmelze wird bei konstanter Temperatur zur Einzugsöffnung einer Spinnpumpe gefördert. Mit der Spinnpumpe wird der für die Durchströmung eines Schmelzefilters und einer Spinndüse mit 6 Löchern erforderliche Vordruck aufgebaut. Die Schmelze des Polytriazinethers wird bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 1300 m/min in einem von erwärmten Stickstoff durchströmten Abzugsschacht auf einen Fadendurchmesser von 8 - 10 µm ausgezogen und abgekühlt.

Nach Erstarren des Harzes werden die Fasern in einem zweiten Abschnitt des Abzugsschachtes in saurer Atmosphäre (trockener HCl) vollständig ausgehärtet

und auf übliche Weise konfektioniert. Die ausgehärteten Fasern besitzen eine Dehnung von 4,2 %.

Beispiel 39 Herstellung von Aminoplast-Glasfaserverbunden

39.1 Herstellung der Aminoplast-Formmasse

Für die Herstellung des Polytriazinethers wird als verethertes Vorkondensat eine Mischung aus 75 Masse% 2,4,6-Tris-Ethoxymethylamino-1,3,5-triazin und 25 Masse% eines Triazinmethylethers, der aus einem Vorkondensat aus Butyroguanamin/Melamin 1 : 5 als Aminotriazinkomponente und Butyraldehyd/Formaldehyd 1:8 als Aldehydkomponente bei einem Aldehyd/Aminotriazin - Verhältnis 3 : 1 hergestellt wurde, eingesetzt. Die Diolkomponente bildet eine Mischung aus 50 Masse% Butandiol und 50 Masse% eines Polypropylenglycols mit einer Molmasse von 500.

Die Umetherung und weitere Kondensation zum Polytriazinether wird diskontinuierlich im Messkneter (Fa. Haake Polylabsystem 540p) durchgeführt. Nach Vorheizen auf 175°C werden in die Knetkammer 45 g der Triazinethermischung und 35 g der Mischung der Diolkomponenten dosiert und bei einer Drehzahl von 50 min⁻¹ 12 min geknetet. Die während der Compoundierung freiwerdende Alkoholmischung wird durch Vakuum aus der Knetkammer entfernt. Nach 10 min werden 5 Masse% Na-Montmorillonit (Südchemie AG) sowie 5 Masse%, jeweils bezogen auf die Aminotriazinmischung, Polyamid D1466 (Ems-Chemie) zugegeben und weitere 5 min geknetet. Der Polytriazinether wird nach Abkühlen entnommen und in einer Universal-Mühle 100 UPZ/ II (Alpine Hosokawa) mit Schlagscheibe und 2 mm Sieb gemahlen.

39.2 Herstellung von mit Endlosglasfasern verstärkten Platten

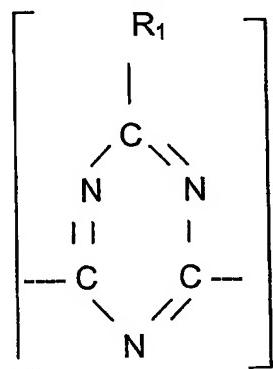
Zur Herstellung Endlosglasfaser-verstärkter Aminoplast-Platten werden 10 Ansätze des in 2.1 hergestellten Granulat im Laborextruder bei 195°C

aufgeschmolzen und über eine Breitschlitzdüse kontinuierlich auf ein mit 0,8 m/min bewegtes Glasfaservlies (105 g/m^2) aufgegeben. Durch die Imprägnierung erhöht sich die Flächenmasse des Glasfaservlieses auf 155 g/m^2 . Das imprägnierte Glasfaservlies wird zusammen mit zwei weiteren auf diese Art behandelten Glasfaservliesen kontinuierlich über eine Heizkammer mit 155°C in eine Doppelbandpresse geführt und bei 180°C mit einem Druck von 20 bar zum Verbund verpresst.

Die mechanische Prüfung von Prüfkörpern, die aus dem Verbund ausgefräst wurden, ergab im Biegeversuch ein E-Modul von 6,3 GPa, eine Dehnung bei Maximalkraft von 4,2%, eine Schlagzähigkeit von 15 kJ/m^2 sowie eine Wassersorption von 0,14%.

Patentansprüche

1. Aminoplast-Formmassen für Erzeugnisse verbesserter Flexibilität, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminoplast-Formmassen Mischungen aus schmelzbaren 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern bestehen, wobei in den Polytriazinethern die Triazinsegmente

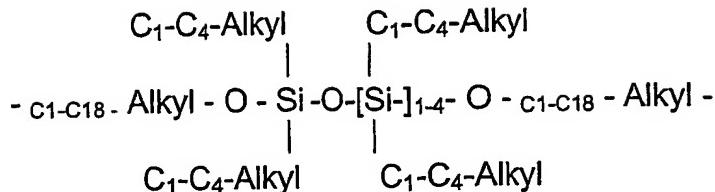


$R_1 = -NH_2, -NH-CHR_2-O-R_3, -NH-CHR_2-O-R_4-OH, -OH, Phthalimido-, Succinimido-, -NH-CHR_2-O-R_4-O-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-O-CHR_2-NH-,$

$R_2 = H, C_1-C_7 - \text{Alkyl};$

$R_3 = C_1-C_{18} - \text{Alkyl}, H;$

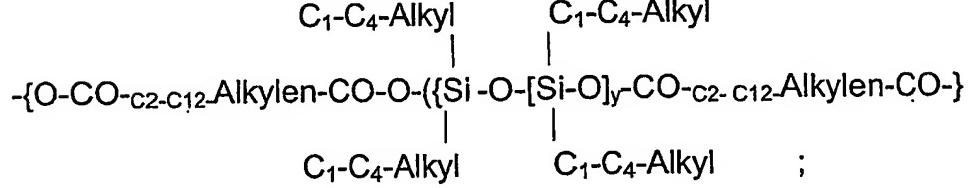
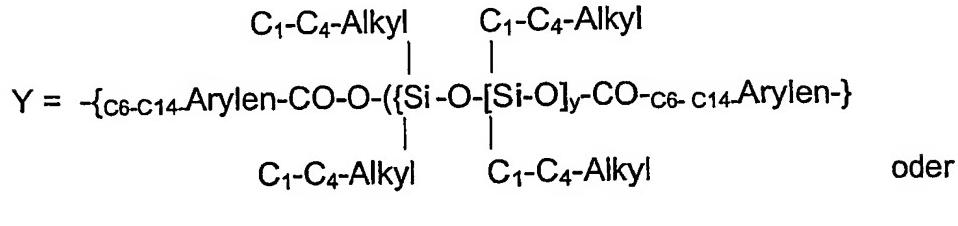
$R_4 = C_2-C_{18}-\text{Alkylen}, -CH(CH_3)-CH_2-O-c_2-c_{12}-\text{Alkylen}-O-CH_2-CH(CH_3)-,$
 $-CH(CH_3)-CH_2-O-c_2-c_{12}-\text{Arylen}-O-CH_2-CH(CH_3)-,$
 $-[CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2]_n-, -[CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)]_n-, -[-O-CH_2-CH_2-$
 $CH_2-CH_2]_n-,$
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-c_6-c_{14}\text{-Arylen}-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-,$
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-c_2-c_{12}-\text{Alkylen}-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-,$
wobei $n = 1$ bis 200;
- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs



- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs $-(\text{X})_r\text{-O-CO-(Y)}_s\text{-CO-O-(X)}_r-$,

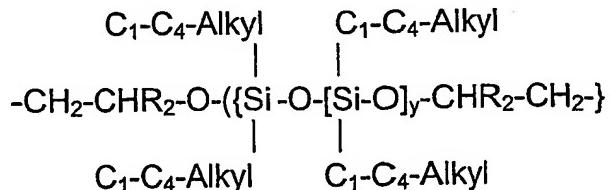
bei denen

$\text{X} = \{(\text{CH}_2)_{2-8}\text{-O-CO-c}_6\text{-c}_{14}\text{Arylen-CO-O-(CH}_2\text{)}_{2-8}\}$ oder
 $-\{(\text{CH}_2)_{2-8}\text{-O-CO-c}_2\text{-c}_{12}\text{Alkylen-CO-O-(CH}_2\text{)}_{2-8}\};$



$r = 1$ bis 70 ; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_2 = H$; $C_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ
 2-Amino-4,6-di- $c_2\text{-c}_4$ alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und C₂-C₈-Diolen vom Typ

-c₂-c₈-Alkylen-O-c₆-c₁₈-Arylen-O-c₂-c₈-Alkylen- Sequenzen;

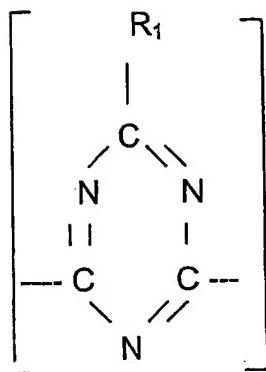
durch Brückenglieder -NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH- und -NH-CHR₂-NH- sowie gegebenenfalls -NH-CHR₂-O-CHR₂-NH- zu 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind,

wobei in den Polytriazinethern das Molverhältnis der Substituenten R₃ : R₄ = 20 : 1 bis 1 : 20 beträgt,

der Anteil der Verknüpfungen der Triazinsegmente durch Brückenglieder -NH-CHR₃-O-R₄-O-CHR₃-NH- 5 bis 95 Mol% beträgt,

und wobei die Aminoplast-Formmassen bis zu 75 Masse% Füllstoffe und / oder Absorbermaterialien, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)-acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, bis zu 20 Masse% Diole vom Typ HO-R₄-OH sowie bis zu 5 Masse%, insbesondere bis zu 2 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber Härter und/oder Hilfsstoffe, enthalten können.

2. Aminoplast-Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polytriazinether 30- bis 300-Kern-Polytriazinether sind.
3. Aminoplast-Formmassen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Polytriazinether in den Mischungen Polytriazinether mit R₂ = H sind.
4. Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminoplast-Formmassen, die aus Mischungen aus schmelzbaren 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern bestehen, wobei in den Polytriazinethern die Triazinsegmente



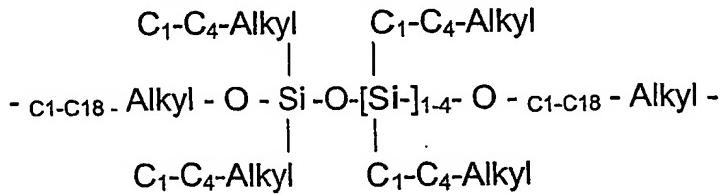
$R_1 = -NH_2, -NH-CHR_2-O-R_3, -NH-CHR_2-O-R_4-OH, -OH, Phthalimido-, Succinimido-$
 $-NH-CHR_2-O-R_4-O-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-O-CHR_2-NH-,$

$R_2 = H, C_1-C_7 - \text{Alkyl};$

$R_3 = C_1-C_{18} - \text{Alkyl}, H;$

$R_4 = C_2-C_{18}-\text{Alkylen}, -CH(CH_3)-CH_2-O-c_2-c_{12}-\text{Alkylen}-O-CH_2-CH(CH_3)-,$
 $-CH(CH_3)-CH_2-O-c_2-c_{12}-\text{Arylen}-O-CH_2-CH(CH_3)-,$
 $-[CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2]_n -, -[CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)]_n -, -[-O-CH_2-CH_2-$
 $CH_2-CH_2]_n -,$
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-c_6-c_{14}-\text{Arylen}-CO-O-(CH_2)_{2-8-}]_n -,$
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-c_2-c_{12}-\text{Alkylen}-CO-O-(CH_2)_{2-8-}]_n -,$
 wobei $n = 1$ bis 200;

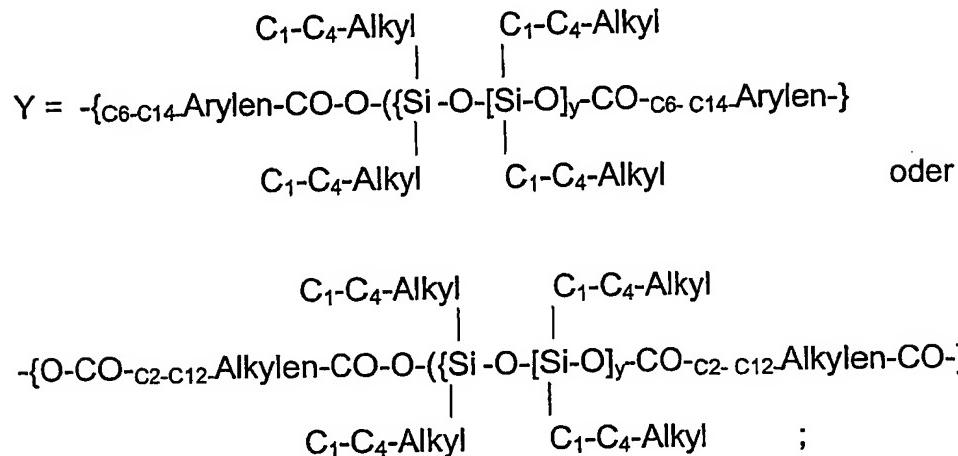
- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs



- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs $-(X)_r-O-CO-(Y)_s-$
 $CO-O-(X)_r]-,$

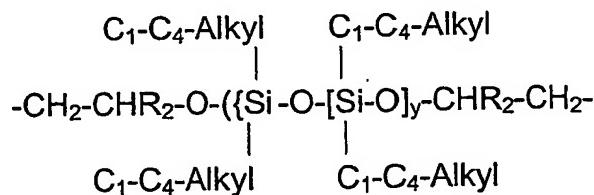
bei denen

$X = \{(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_6-C_{14}-Arylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}\}$ oder
 $\neg\{(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_2-C_{12}-Alkylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}\};$



$r = 1$ bis 70 ; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_2 = H$; $C_1-C_4-Alkyl$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ
 2-Amino-4,6-di- C_2-C_4 -alkylenamino-1,3,5-triazin-Sequenzen:

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiseitiger Phenole und C_2-C_8 -Diolen vom Typ

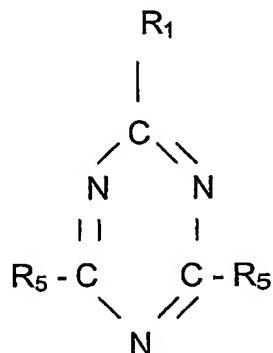
$-C_2-C_8-Alkylen-O-C_6-C_{18}-Arylen-O-C_2-C_8-Alkylen-$ Sequenzen;

durch Brückenglieder $-NH-CHR_2-O-R_4-O-CHR_2-NH-$ und $-NH-CHR_2-NH-$ sowie gegebenenfalls $-NH-CHR_2-O-CHR_2-NH-$ zu 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind,

wobei in den Polytriazinethern das Molverhältnis der Substituenten $R_3 : R_4 = 20 : 1$ bis $1 : 20$ beträgt,
 der Anteil der Verknüpfungen der Triazinsegmente durch Brückenglieder -NH- CHR_3 -O- R_4 -O- CHR_3 -NH- 5 bis 95 Mol% beträgt,
 und wobei die Aminoplast-Formmassen bis zu 75 Masse% Füllstoffe, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)-acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, bis zu 20 Masse% Diole vom Typ HO- R_4 -OH, sowie bis zu 2 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe, enthalten können,

nach einem Mehrstufenverfahren hergestellt werden, bei dem

- in der ersten Verfahrensstufe Vorkondensate aus C_1 - C_8 -Aldehyden und Triazinderivaten der Struktur



$R_1 = -NH_2, -NH-CHR_2-OH, -OH, Phthalimido-, Succinimido-,$

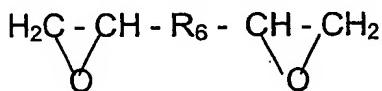
$R_2 = H, C_1-C_7$ - Alkyl;

$R_5 = -NH-CHR_2-OH$

durch Umsetzung mit C_1 - C_8 -Alkoholen in neutralem bis schwach saurem Medium bei 25 bis 150°C und 0,1 bis 5 bar vererhert, und die substituierten Triazinderivate bei Verweilzeiten von 5 bis 15 min bei 150 bis 250°C und 0,1 bis 15 bar konditioniert werden, wobei gebildete Salze unter Einhaltung eines pH-Werts von 7 bis 10 abgetrennt werden können, indem die Schmelze der

Aminotriazinether bei 70 bis 150°C in 70 bis 150 Masse%, bezogen auf die Aminotriazinether, C₃- bis C₆-Alkoholen aufgelöst, unlösliche Anteile nach Abkühlung auf 15 bis 40°C abgetrennt, und die zugesetzten C₃- bis C₆-Alkohole bei 70 bis 140°C bis zu einem Restgehalt von 5 bis 20 Masse% verdampft werden,

- in der zweiten Verfahrensstufe die erhaltenen C₁-C₈-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino- substituierten Triazinderivate durch partielle Umetherung mit Diolen vom Typ HO-R₄-OH und/oder partielle Umsetzung mit Bisepoxiden vom Typ

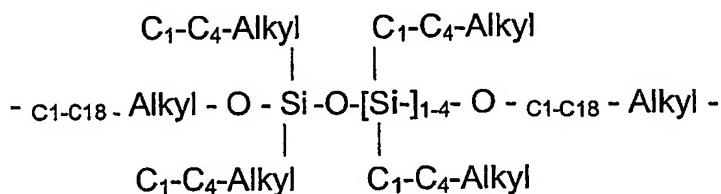


wobei R₄

C₂-C₁₈-Alkylen, -[CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂]_n-,
 -[CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)]_n-,
 -[-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂]_n-,
 -[(CH₂)₂₋₈-O-CO-c₆-c₁₄-Arylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈]_n-,
 -[(CH₂)₂₋₈-O-CO-c₂-c₁₂-Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈]_n-,

wobei n = 1 bis 200;

- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs

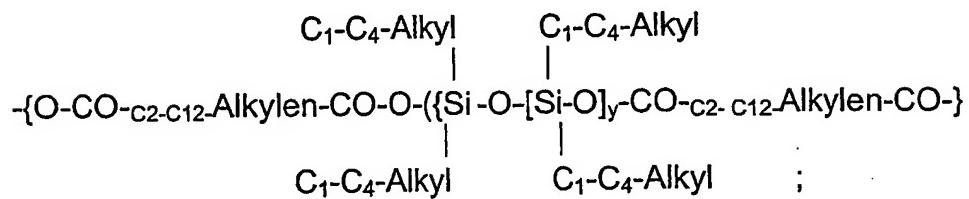
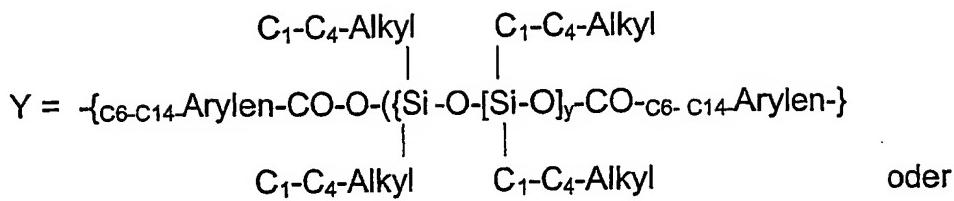


- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs -[(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_t]- ,

bei denen

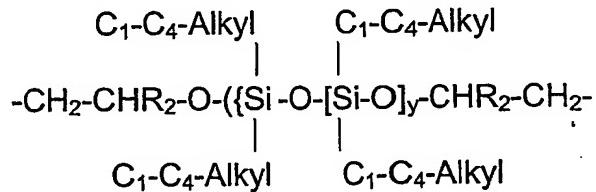
X = {(CH₂)₂₋₈-O-CO-c₆-c₁₄-Arylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈-} oder
 -{(CH₂)₂₋₈-O-CO-c₂-c₁₂-Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈-};

68



$r = 1$ bis 70 ; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_2 = H$; $C_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ

2-Amino-4,6-di- $C_2\text{-C}_4$ -alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und $C_2\text{-C}_8$ -Diolen vom Typ

- $C_2\text{-C}_8$ -Alkylen-O- $C_6\text{-C}_{18}$ -Arylen-O- $C_2\text{-C}_8$ -Alkylen- Sequenzen;

und $R_6 = -\text{CH}_2\text{-O-C}_2\text{-C}_{12}\text{-Alkylen-O-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-O-C}_6\text{-C}_{14}\text{-Arylen-O-CH}_2-$,

bedeuten,

und wobei bei der partielle Umsetzung mit Diolen und/oder Bisepoxiden Mischungen eingesetzt werden können, die bis 70 Masse% $C_5\text{-C}_{18}$ -Alkohole enthalten,

bei Verweilzeiten von 1 bis 60 min. unter Abdestillation von C₁-C₈-Alkoholen bei 60 bis 250°C/0,05 bis 1 bar in die entsprechenden substituierten Triazinderivate überführt werden, wobei durch das Molverhältnis C₁-C₈-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino-Gruppen / eingesetztes Diol und/oder eingesetztes Bisepoxid von 20 : 1 bis 1,1 : 1 eine partielle Umetherung der C₁-C₈-Alkylethergruppen der C₁-C₈-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino-triazine erzielt wird,

- in der dritten Verfahrensstufe zur weiteren Kondensation der Aminotriazinether zu Polytriazinethern die erhaltene Schmelze, die veretherte Aminotriazinderivate sowie Anteile an Polytriazinethern und an nichtumgesetztem bzw. nicht abgetrenntem Diol enthält und weiterhin C₅-C₁₈-Alkohole enthalten kann, in einen Kneter dosiert, bei einer Verweilzeit von 2 bis 12 min bei 140 bis 220°C unter Entgasung umgesetzt, und die Polytriazinether ausgetragen und granuliert werden, wobei die Schmelze vor Dosierung in den Kneter einer Temperierung von 20 bis 120 min bei 70 bis 140°C unterzogen werden kann, der Schmelze bis zu 75 Masse% Füllstoffe, weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, sowie bis zu 2 Masse%, jeweils bezogen auf die Polytriazinether, Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe zugesetzt werden können, und die Schmelze vor dem Austrag einer Schmelzefiltration unterzogen werden kann.
5. Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als ionische Katalysatoren und/oder zur Neutralisation des Reaktionsansatzes anorganische oder organische Säuren, Basen, Ionenaustauschharze und/oder saure Zeolithe eingesetzt werden.
 6. Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass in der ersten Verfahrensstufe die Veretherung der Vorkondensate mit C₁-C₈-Alkoholen in Gegenwart von 10 bis 300 Masse%,

bezogen auf die Trockensubstanz der eingesetzten Vorkondensate, Molekularsieben durchgeführt wird.

7. Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass in der zweiten Verfahrensstufe die partielle Umetherung der C₁-C₈-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino- substituierten Triazinderivate katalytisch in Gegenwart starker Säuren bei Temperaturen im Bereich von 100-175°C durchgeführt wird.
8. Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass in der zweiten Verfahrensstufe die partielle Umetherung der C₁-C₈-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino- substituierten Triazinderivate thermisch bei Temperaturen im Bereich von 150-250°C durchgeführt wird.
9. Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass in der dritten Verfahrensstufe zur weiteren Kondensation der Aminotriazinether zu Polytriazinethern Mischungen aus Produkten der 2. Verfahrensstufe unterschiedlicher Ausgangsprodukte oder Mischungen aus Produkten der 2. Verfahrensstufe mit nicht umgeetherten C₁-C₈-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino- substituierten Triazinderivaten eingesetzt werden.
10. Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass alle Verfahrensstufen in einem Reaktionsapparat nacheinander durchgeführt werden.
11. Verwendung von Aminoplast-Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 zur Schmelzeverarbeitung, insbesondere als Schmelzkleber und zur Herstellung von Platten, Rohren, Profilen, Spritzgussteilen, Fasern und Schaumstoffen, sowie zur Verarbeitung aus Lösung oder Dispersion als

Adhesiv, Imprägnierharz, Lackharz oder Laminierharz oder zur Herstellung von Schäumen, Mikrokapseln oder Fasern.

12. Aminoplasterzeugnisse verbesserter Flexibilität, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminoplasterzeugnisse Erzeugnisse auf Basis von Aminoplast-Formmassen, gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3 sind.

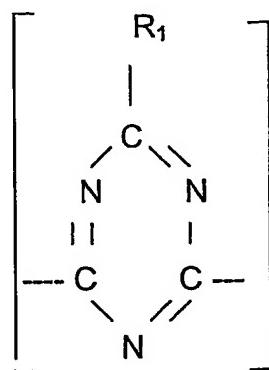
13. Aminoplasterzeugnisse nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminoplasterzeugnisse durch Schmelzeverarbeitung hergestellte Halbzeuge, bevorzugt Platten, Rohre, Profile, Beschichtungen, Schaumstoffe oder Fasern, oder Formstoffe, bevorzugt Spritzgussteile, oder aus Fasern nach der Wickel-, Flecht- oder Pultrusionstechnik und nachfolgender Harzimprägnierung hergestellte Bauteile, sind.

14. Aminoplasterzeugnisse nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die in den Aminoplasterzeugnissen enthaltenen Füllstoffe bzw. Adsorbermaterialien Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, SiO_2 , Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Glaskugeln, Kieselerde, Glimmer, Quarzmehl, Schiefermehl, Mikrohohlkugeln, Russ, Talkum, Schichtsilikate, Molekularsiebe, Gesteinsmehl, Holzmehl, Cellulose, Cellulosederivate, bevorzugt als Füllstoffe Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit, Bentonit, Kaolinit, Muskovit, Hectorit, Fluorhectorit, Kanemit, Revdit, Grumantit, Ilerit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Laponit, Taneolit, Vermiculit, Halloysit, Volkonskoit, Magadit, Rectorit, Kenyait, Sauconit, Borfluorphlogopite und/oder synthetische Smectite, sowie bevorzugt als Adsorbermaterial Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit, Bentonit, Hectorit, Molekularsiebe des Typen A, X, Y, besonders 5A, Adsorber auf Siliciumdioxidbasis, Mikrohohlkugeln, Cellulose und/oder Cellulosederivate sind.

15. Aminoplasterzeugnisse nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die in den Aminoplasterzeugnissen enthaltenen Verstärkungsfasern anorganische Fasern, insbesondere Glasfasern und/oder Kohlenstofffasern, Naturfasern,

insbesondere Cellulosefasern sowie Flachs, Jute, Kenaf und Holzfasern, und/oder Kunststofffasern, insbesondere Fasern aus Polyacrylnitril, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polypropylen, Polyester und/oder Polyamiden, sind.

16. Verfahren zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen verbesserter Flexibilität, dadurch gekennzeichnet, dass Aminoplast-Formmassen, die aus Mischungen aus schmelzbaren 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern bestehen, wobei in den Polytriazinethern die Triazinsegmente



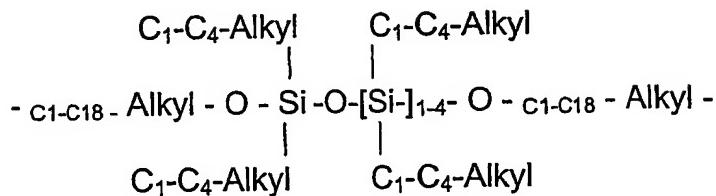
$R_1 = -NH_2, -NH-CHR_2-O-R_3, -NH-CHR_2-O-R_4-OH, -OH, Phthalimido-, Succinimido-, -NH-CHR_2-O-R_4-O-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-O-CHR_2-NH-,$

$R_2 = H, C_1-C_7 - \text{Alkyl};$

$R_3 = C_1-C_{18} - \text{Alkyl}, H;$

$R_4 = C_2-C_{18}-\text{Alkylen}, -CH(CH_3)-CH_2-O-c_2-c_{12}-\text{Alkylen}-O-CH_2-CH(CH_3)-, -CH(CH_3)-CH_2-O-c_2-c_{12}-\text{Arylen}-O-CH_2-CH(CH_3)-, -[CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2]_n -, -[CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)]_n -, -[-O-CH_2-CH_2-CH_2-]_n -, -[(CH_2)_{2-8}-O-CO-c_6-c_{14}-\text{Arylen}-CO-O-(CH_2)_{2-8}-]_n -, -[(CH_2)_{2-8}-O-CO-c_2-c_{12}-\text{Alkylen}-CO-O-(CH_2)_{2-8}-]_n -,$
wobei $n = 1$ bis 200;

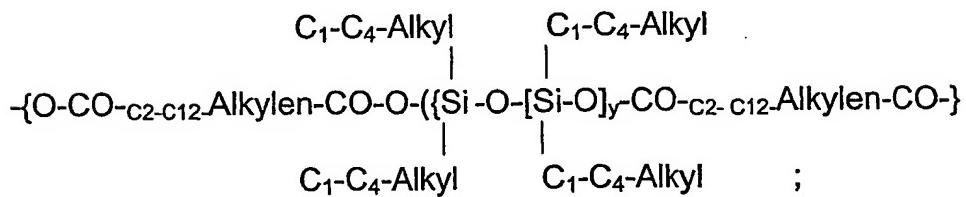
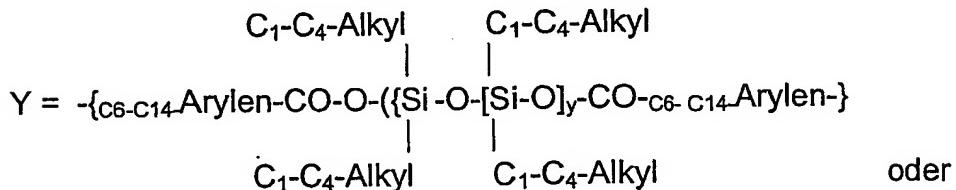
- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs



- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs $-\{(X)_r\text{-O-CO-(Y)}_s\text{-CO-O-(X)}_r\}-$,

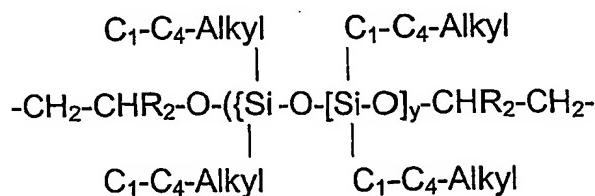
bei denen

$X = \{(CH_2)_{2-8}\text{-O-CO-c}_6\text{-c}_{14}\text{Arylen-CO-O-(CH}_2\text{)}_{2-8}\}$ oder
 $\{-(CH_2)_{2-8}\text{-O-CO-c}_2\text{-c}_{12}\text{Alkylen-CO-O-(CH}_2\text{)}_{2-8}\};$



$r = 1$ bis 70 ; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei R₂ = H; C₁-C₄-Alkyl und y = 3 bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ 2-Amino-4,6-di-C₂-C₄-alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiseitiger Phenole und C₂-C₈-Diolen vom Typ

- C₂-C₈-Alkylen-O-C₆-C₁₈-Arylen-O-C₂-C₈-Alkylen- Sequenzen;

durch Brückenglieder -NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH- und -NH-CHR₂-NH- sowie gegebenenfalls -NH-CHR₂-O-CHR₂-NH- zu 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind,

wobei in den Polytriazinethern das Molverhältnis der Substituenten R₃ : R₄ = 20 : 1 bis 1 : 20 beträgt,

der Anteil der Verknüpfungen der Triazinsegmente durch Brückenglieder -NH-CHR₃-O-R₄-O-CHR₃-NH- 5 bis 95 Mol% beträgt,

und wobei die Aminoplast-Formmassen bis zu 75 Masse% Füllstoffe und/oder Adsorbermaterialien, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, bis zu 20 Masse% Diole des Typs HO - R₄ - OH, sowie bis zu 2 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber, Härter und/oder Hilfsstoffe, enthalten können,

in kontinuierlichen Knetern bei Massetemperaturen von 105 bis 260°C und Verweilzeiten von 2 bis 12 min aufgeschmolzen werden und unter Aushärtung der Polytriazinether nach üblichen Verarbeitungsverfahren für thermoplastische Polymere

A) als Schmelze auf einen Glättwerk aufgegeben und als Platte über Transportbänder abgezogen und geschnitten oder auf Flächenbahnen aus Metallfolien, Kunststofffolien, Papierbahnen oder Textilbahnen aufgesiegelt und als Mehrkomponentenverbunde abgezogen und konfektioniert werden,

oder

17. Verfahren zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die in den eingesetzten Aminoplast-

Formmassen enthaltenen Polytriazinether 30- bis 300-Kern-Polytriazinether sind.

18. Verfahren zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen verbesserter Flexibilität nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die in den eingesetzten Aminoplast-Formmassen enthaltenen Polytriazinether Polytriazinether mit R₂ = H sind.

19. Verfahren zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen verbesserter Flexibilität nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die in den eingesetzten Aminoplast-Formmassen enthaltenen Härter schwache Säuren vom Typ

- blockierte Sulfonsäuren,
- aliphatische C₄-C₁₈-Carbonsäuren,
- Alkalisalze oder Ammoniumsalze der Phosphorsäure,
- C₁-C₁₂-Alkylester oder C₂-C₈-Hydroxyalkylester von C₆-C₁₄-aromatischen Carbonsäuren oder anorganischen Säuren,
- Salze von Melamin oder Guanaminen mit C₁-C₁₈-aliphatischen Carbonsäuren,
- Anhydride, Halbester oder Halbamide von C₄-C₂₀-Dicarbonsäuren,
- Halbester oder Halbamide von Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren vom Typ C₂-C₂₀-Olefine und/oder C₈-C₂₀-Vinylaromaten,
und/oder
- Salze von C₁-C₁₂-Alkylaminen bzw. Alkanolaminen mit C₁-C₁₈-aliphatischen, C₆-C₁₄-aromatischen oder alkylaromatischen Carbonsäuren sowie anorganischen Säuren vom Typ Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure,

sind.

20. Verfahren zur Herstellung von Aminoplasterzeugnissen nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung von Faserfibriden aus den Aminoplastformmassen durch

- Eintrag der Schmelze über Eintragsdüsen bei Schmelztemperaturen von 160 bis 220°C in eine Scherfeldkammer, die auf 150 bis 210°C erhitzte hochsiedende organische Dispergiermittel, bevorzugt Paraffinöl oder Motorenöl, enthält, wobei in die Scherfeldkammer saure Gase, bevorzugt Chlorwasserstoff oder Schwefeldioxid, eingeleitet werden, und wobei der aus der Eintragsdüse austretende Schmelzestrang durch das vom Rotor verwirbelte Öl unter Faserbildung verstrekt und zerteilt wird,
- Überführung der Dispersion der gebildeten Faserfibre in organischen Dispergiermitteln in einen Siebabscheider unter gleichzeitiger Extraktion der hochsiedenden Dispergiermittel mit niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen, bevorzugt Hexan oder Heptan,
- Austrag des Faserfribid-Kurzfaserlieses und gegebenenfalls thermische Nachvernetzung des Kurzfaserlieses bei Temperaturen von 180 bis 210°C und Verweilzeiten von 40 bis 120 min,
erfolgt.

21. Verwendung von Aminoplasterzeugnissen verbesserter Flexibilität nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 15 für Anwendungen mit hohen Anforderungen an Flammfestigkeit und Wärmebeständigkeit im Bauwesen, Maschinenbau und Fahrzeugindustrie, insbesondere in Form von Schaumplatten als Isolationsbauteile, in Form von Platten als Verkleidungselemente, in Form von Rohren und Hohlprofilen in der Lüftungstechnik, in Form von Spritzgussteilen als Funktionsteile sowie in Form von Fasern insbesondere zur Herstellung von Elektroisolationspapieren, Feuerschutzkleidung, Kleidung für hohe Arbeitstemperaturen, Brandschutzdecken, Filtervliesen, Filzen für Papiermaschinen sowie Fahrzeug- bzw. Maschinen-Isolationsabdeckungen, sowie in Form komplexer Bauteile, Behälter oder Profile nach dem Wickel-, Flecht- oder Pultrusionsverfahren.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08L61/32 C08J5/24 C08G73/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C08L C08G C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 062 179 A (CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AG) 13 October 1982 (1982-10-13) page 1, paragraph 1 page 1, last paragraph -page 3, paragraph 1 page 5, paragraph 2 -page 10, paragraph 2; claims; examples ---	1-21
X	GB 851 295 A (BRITISH INDUSTRIAL PLASTICS) 12 October 1960 (1960-10-12) page 1, line 18 -page 2, line 65 page 2, line 119-123 page 5, line 15 -page 6, line 25; claims; examples ---	1-21 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

23 September 2003

01/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Otegui Rebollo, J

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 526 804 A (CHEMIE LINZ GMBH) 10 February 1993 (1993-02-10) page 2, line 1-6 page 2, line 18 -page 3, line 50; claims; examples ---	1-15,21
X	EP 0 068 162 A (CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AG) 5 January 1983 (1983-01-05) page 1, line 4-10 page 7, line 18 -page 9, line 21 page 10, line 6 -page 20, line 19; claims; examples ---	1-15,21
X	EP 0 342 386 A (BASF AG) 23 November 1989 (1989-11-23) page 2, line 1-3 page 2, line 23 -page 3, line 53; claims; examples 1,2 ---	1-15,21
X,P	EP 1 279 686 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH) 29 January 2003 (2003-01-29) page 2, paragraph 4 -page 10, paragraph 53; claims; examples 3,4 page 2 ---	1-21
X,P	WO 03 046053 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH ;BUCKA HARTMUT (AT); BURGER MARTIN (AT); DIC) 5 June 2003 (2003-06-05) page 2, paragraph 3 -page 4, paragraph 4 page 5, last paragraph page 20, paragraph 3 -page 24, last paragraph; claims 29,30; examples 4-9,11 ---	1-21

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0062179	A	13-10-1982	DE EP ES JP US ZA	3111936 A1 0062179 A1 8305803 A1 57171748 A 4430380 A 8202057 A	07-10-1982 13-10-1982 16-07-1983 22-10-1982 07-02-1984 23-02-1983
GB 851295	A	12-10-1960		NONE	
EP 0526804	A	10-02-1993	AT AT AT DE DK EP ES JP JP US	398768 B 154791 A 116664 T 59201134 D1 526804 T3 0526804 A1 2066529 T3 3282634 B2 7003052 A 5206066 A	25-01-1995 15-06-1994 15-01-1995 16-02-1995 13-03-1995 10-02-1993 01-03-1995 20-05-2002 06-01-1995 27-04-1993
EP 0068162	A	05-01-1983	DE AT DE EP ES PT US ZA	3125615 A1 22910 T 3273794 D1 0068162 A2 8307851 A1 75146 A ,B 4535031 A 8203767 A	13-01-1983 15-11-1986 20-11-1986 05-01-1983 01-11-1983 01-07-1982 13-08-1985 30-03-1983
EP 0342386	A	23-11-1989	DE AT DE EP ES NO	3814292 A1 103618 T 58907322 D1 0342386 A1 2061767 T3 891708 A ,B,	09-11-1989 15-04-1994 05-05-1994 23-11-1989 16-12-1994 30-10-1989
EP 1279686	A	29-01-2003	DE EP US	10136321 C1 1279686 A2 2003045667 A1	12-12-2002 29-01-2003 06-03-2003
WO 03046053	A	05-06-2003	AT WO AT	18122001 A 03046053 A1 18132001 A	15-09-2003 05-06-2003 15-09-2003

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
IPK 7 C08L61/32 C08J5/24 C08G73/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08L C08G C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 062 179 A (CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AG) 13. Oktober 1982 (1982-10-13) Seite 1, Absatz 1 Seite 1, letzter Absatz -Seite 3, Absatz 1 Seite 5, Absatz 2 -Seite 10, Absatz 2; Ansprüche; Beispiele ----	1-21
X	GB 851 295 A (BRITISH INDUSTRIAL PLASTICS) 12. Oktober 1960 (1960-10-12) Seite 1, Zeile 18 -Seite 2, Zeile 65 Seite 2, Zeile 119-123 Seite 5, Zeile 15 -Seite 6, Zeile 25; Ansprüche; Beispiele ----	1-21 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Aussstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23. September 2003

01/10/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensleiter

Otegui Rebollo, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 526 804 A (CHEMIE LINZ GMBH) 10. Februar 1993 (1993-02-10) Seite 2, Zeile 1-6 Seite 2, Zeile 18 -Seite 3, Zeile 50; Ansprüche; Beispiele ---	1-15,21
X	EP 0 068 162 A (CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AG) 5. Januar 1983 (1983-01-05) Seite 1, Zeile 4-10 Seite 7, Zeile 18 -Seite 9, Zeile 21 Seite 10, Zeile 6 -Seite 20, Zeile 19; Ansprüche; Beispiele ---	1-15,21
X	EP 0 342 386 A (BASF AG) 23. November 1989 (1989-11-23) Seite 2, Zeile 1-3 Seite 2, Zeile 23 -Seite 3, Zeile 53; Ansprüche; Beispiele 1,2 ---	1-15,21
X,P	EP 1 279 686 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH) 29. Januar 2003 (2003-01-29) Seite 2, Absatz 4 -Seite 10, Absatz 53; Ansprüche; Beispiele 3,4 Seite 2 ---	1-21
X,P	WO 03 046053 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH ;BUCKA HARTMUT (AT); BURGER MARTIN (AT); DIC) 5. Juni 2003 (2003-06-05) Seite 2, Absatz 3 -Seite 4, Absatz 4 Seite 5, letzter Absatz Seite 20, Absatz 3 -Seite 24, letzter Absatz; Ansprüche 29,30; Beispiele 4-9,11 ----	1-21

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0062179	A	13-10-1982	DE EP ES JP US ZA	3111936 A1 0062179 A1 8305803 A1 57171748 A 4430380 A 8202057 A		07-10-1982 13-10-1982 16-07-1983 22-10-1982 07-02-1984 23-02-1983
GB 851295	A	12-10-1960		KEINE		
EP 0526804	A	10-02-1993	AT AT AT DE DK EP ES JP JP US	398768 B 154791 A 116664 T 59201134 D1 526804 T3 0526804 A1 2066529 T3 3282634 B2 7003052 A 5206066 A		25-01-1995 15-06-1994 15-01-1995 16-02-1995 13-03-1995 10-02-1993 01-03-1995 20-05-2002 06-01-1995 27-04-1993
EP 0068162	A	05-01-1983	DE AT DE EP ES PT US ZA	3125615 A1 22910 T 3273794 D1 0068162 A2 8307851 A1 75146 A , B 4535031 A 8203767 A		13-01-1983 15-11-1986 20-11-1986 05-01-1983 01-11-1983 01-07-1982 13-08-1985 30-03-1983
EP 0342386	A	23-11-1989	DE AT DE EP ES NO	3814292 A1 103618 T 58907322 D1 0342386 A1 2061767 T3 891708 A , B,		09-11-1989 15-04-1994 05-05-1994 23-11-1989 16-12-1994 30-10-1989
EP 1279686	A	29-01-2003	DE EP US	10136321 C1 1279686 A2 2003045667 A1		12-12-2002 29-01-2003 06-03-2003
WO 03046053	A	05-06-2003	AT WO AT	18122001 A 03046053 A1 18132001 A		15-09-2003 05-06-2003 15-09-2003